

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**ADIR HILDO KALINKE**

**NANOCOMPÓSITOS FORMADOS POR NANOTUBOS DE CARBONO E  
NANOPARTÍCULAS DE PLATINA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO  
DE APLICAÇÃO.**

**CURITIBA**

**2014**

**ADIR HILDO KALINKE**

**NANOCOMPÓSITOS FORMADOS POR NANOTUBOS DE CARBONO E  
NANOPARTÍCULAS DE PLATINA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO  
DE APLICAÇÃO.**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração Química Inorgânica, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin.

**CURITIBA**

**2014**

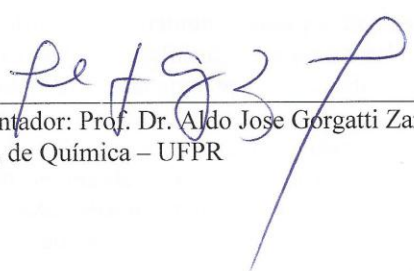
TERMO DE APROVAÇÃO

**NANOCOMPÓSITOS FORMADOS POR NANOTUBOS DE CARBONO E  
NANOPARTÍCULAS DE PLATINA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS DE  
APLICAÇÃO**

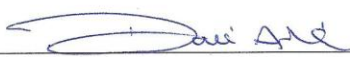
por

**ADIR HILDO KALINKE**

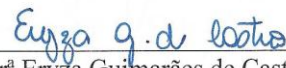
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



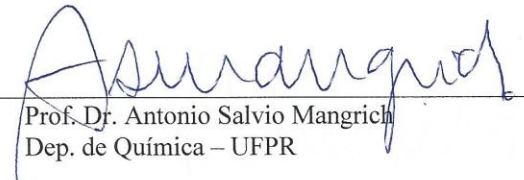
Orientador: Prof. Dr. Aldo Jose Gorgatti Zarin  
Dep. de Química – UFPR




Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia  
Dep. de Química - UEL



Profª Drª Eryza Guimarães de Castro  
Dep. de Química - UNICENTRO



Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich  
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Junior  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 13 de fevereiro de 2014.

## **Agradecimentos**

- Ao Professor Dr. Aldo Zarin pela orientação, paciência durante o desenvolvimento deste trabalho
- Aos professores Antonio Salvio Mangrich, Luiz Henrique Dall’Antonia, Eryza Guimarães de Castro e Luiz Humberto Marcolino Junior pela participação na banca de defesa de tese;
- A minha esposa Célia pelo incentivo e apoio, pois sem ela este trabalho não se realizaria.
- Aos meus filhos, Alisson, Marja e Alana, pelo apoio e compreensão.
- Aos meus amigos do GQM: Edson (Salsa), Eduardo (Mascote), Sergio (Foz), Elias, Rodrigo, Hiany, Carolina (Carola), Samantha, Eduardo Cava (Cadu) e em especial a Eryza Guimarães de Castro que desenvolveu as NPsPt utilizadas neste trabalho.
- A todos os colegas do LabQAM;
- Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR pelas imagens de MET;
- A Dra. Marcela Mohallem Oliveira pela aquisição das imagens de MET;
- Aos professores do Departamento de Química da UFPR, pela amizade e principalmente aos professores Luiz Humberto Marcolino Júnior e Marcio Bergamini pelas discussões e orientações no trabalho com sensor;
- A todos do corpo técnico administrativo da UFPR;
- A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração deste trabalho.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Células a combustível .....	1
1.1.1 Célula a combustível de membrana polimérica condutora de prótons – PEMFC.....	5
1.1.2 Célula a combustível de metanol direto - DMFC .....	6
1.2 Nanopartículas metálicas .....	10
1.3 Nanopartículas de platina.....	14
1.4 Nanotubos de carbono .....	17
1.5 Materiais formados por nanopartículas de platina suportadas .....	19
1.6 Sensores químicos/eletroquímicos.....	21
1.7 Cafeína.....	23
2 OBJETIVOS .....	26
2.1 Objetivo geral .....	26
2.2 Objetivos específicos .....	26
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	27
3.1 Reagentes.....	27
3.2 Síntese das nanopartículas de platina .....	27
3.3 Preparação dos nanotubos de carbono .....	28
3.4 Tratamentos dos Nanotubos de carbono .....	28
3.5 Síntese dos nanocompósitos .....	29
3.6 Caracterização das amostras.....	31
3.6.1 Difractometria de raios X.....	31
3.6.2 Espectroscopia Raman .....	31
3.6.3 Espectroscopia UV-Vis.....	31
3.6.4 Análise termogravimétrica (TGA) .....	31
3.6.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	32

3.6.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	32
3.6.7 Voltametria cíclica (VC) .....	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	34
4.1 Caracterização dos NTCs .....	34
4.2 Caracterizações dos nanocompósitos .....	38
4.2.1 Caracterização por difração de raios X (DRX) .....	41
4.1.2 Caracterização por Espectroscopia Raman .....	46
4.1.3 Medidas termogravimétricas (TGA) .....	48
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	51
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	56
4.1.6 Medidas de voltametria cíclica na oxidação de alcoóis .....	59
4.1.7 Sensor eletroquímico para cafeína .....	87
5 CONCLUSÕES .....	98
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	100

## Lista de Abreviaturas

BTOA = brometo de tetraoctil amônio.

C = concentração.

CVD = chemical vapor deposition (deposição química de vapor).

DMFC = direct methanol fuel cell (célula a combustível de metanol direto).

DRX = difração de raios X.

DT = dodecanotiol.

ENH = eletrodo de referência de hidrogênio.

Fc = ferroceno.

FTIR = fourier transformed infrared.

GQM = Grupo de Química de Materiais.

PEMFC = célula a combustível de membrana polimérica condutora de prótons.

Pt-DT/NTC = compósito de platina passivada com dodecanotiol e nanotubo de carbono.

Pt/BTOA/NTC-DT = compósito de platina com transferidor de fase e nanotubo de carbono passivada com dodecanotiol.

Pt/BTOA/NTC = compósito de platina com transferidor de fase e nanotubo de carbono.

Pt/NTC = compósito de platina com nanotubo de carbono.

Pt/NTC-DT = compósito de platina com nanotubo de carbono passivado com dodecanotiol.

Pt/NTCtrat = compósito de platina com nanotubo de carbono submetido a tratamento ácido.

MET = microscopia eletrônica de transmissão.

MEV = microscopia eletrônica de varredura.

MWCNT = mult walled carbon nanotubes (nanotubos de carbono de camadas múltiplas).

$\langle N \rangle$  = número total de átomos.

$\langle N_{\text{sup}} \rangle$  = número de átomos de superfície.

NTCs = nanotubos de carbono.

TGA = análise termogravimétrica.

PtNPs = nanopartículas de platina

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Esquema sumarizado dos principais tipos de células a combustível (adaptado da referência). <sup>[5]</sup> .....	1
<b>Figura 2.</b> Fórmula estrutural do polímero Nafion (adaptado da referência). <sup>[1]</sup> .....	3
<b>Figura 3.</b> Esquema simplificado de uma célula tipo PEMFC (adaptado da referência). <sup>[6]</sup> .....	5
<b>Figura 4.</b> Esquema representativo do mecanismo em dois processos na oxidação de metanol em Pt. <sup>[14]</sup> .....	8
<b>Figura 5.</b> Representação esquemática dos caminhos possíveis na oxidação do etanol. <sup>[17]</sup> .....	9
<b>Figura 6.</b> Mecanismos de estabilização de nanopartículas: (a) partículas eletricamente carregadas e (b) partículas estabilizadas por uma camada passivadora (adaptado da referência). <sup>[26]</sup> .....	11
<b>Figura 7.</b> Esquema de dispersão de nanopartículas de platina recobertas por uma monocamada de passivante (dodecanotiol). .....	13
<b>Figura 8.</b> Gráfico da concentração atômica vs tempo que ilustra a formação de átomos, nucleação e crescimento (adaptado da referência). <sup>[35]</sup> .....	15
<b>Figura 9.</b> Esquema mostrando a formação de um nanotubo de carbono de parede simples(a) e de paredes múltiplas(b) (adaptado da referência). <sup>[67]</sup> .....	18
<b>Figura 10.</b> Fórmula estrutural da cafeína (adaptado da referência). <sup>[116]</sup> .....	23
<b>Figura 11.</b> Oxidação eletroquímica da cafeína (I), ácido úrico (II), bis-imidas (IIIa e IIIb) e ácido 4,5 diol úrico. ....	24
<b>Figura 12.</b> (I) Espectros Raman das amostras (a) <b>NTC</b> ; (b) <b>NTCtrat</b> e (c) <b>NTCcom</b> ; (II) difratogramas de raios X das amostras de (a) <b>NTC</b> ; (b) <b>NTCultrassonificados</b> com tolueno; (c) <b>NTCtrat</b> ; (d) <b>NTCtrat</b> e (e) <b>NTCcomtrat</b> . 35	
<b>Figura 13.</b> Análise termogravimétrica dos (a) <b>NTCs</b> , (b) <b>NTCtrat</b> , (c) <b>NTCcom</b> e (d) <b>NTCcomtrat</b> . ....	35



<b>Figura 14.</b> Voltamogramas cíclicos dos eletrodos modificados com 25,2 $\mu$ das amostras (I) <b>GC</b> ; (II) <b>NTC</b> ; (III) <b>NTCtrat</b> em 0.5 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e 1,0 mol L <sup>-1</sup> de metanol com velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> vs Ag/AgCl. ....	37
<b>Figura 15.</b> Espectros de UV-Vis, (I) das fases <b>aquosa</b> e <b>orgânica</b> (inserção, bandas centradas em 377 e 450 nm, se referem a transições do tipo d-d); (II) <b>filme e fase orgânica</b> . ....	39
<b>Figura 16.</b> Espectros Raman do (a) <b>NTC</b> , (b) <b>filme</b> e (c) <b>nanocompósito</b> . ....	40
<b>Figura 17.</b> Medida de DRX do <b>nanocompósito</b> sem BTOA sintetizado durante a caracterização. ....	41
<b>Figura 18.</b> Difrátogramas de raios X das amostras (I) (a) <b>Pt/BTOA/NTC-DT-1</b> e (b) <b>Pt/BTOA/NTC-1</b> ; (II) (a) <b>Pt/BTOA/NTC/DT-2</b> e (b) <b>Pt/BTOA/NTC-2</b> ; (III) (a) <b>Pt/BTOA/NTC/DT-3</b> e (b) <b>Pt/BTOA/NTC-3</b> ; (IV) (a) <b>Pt/NTC-DT</b> e (b) <b>Pt/NTC</b> ; (V) (a) <b>Pt/NTC-DT-1</b> e (b) <b>Pt/NTC-1</b> e (VI) <b>Pt/NTCcom</b> . ....	42
<b>Figura 19.</b> Difrátogramas de raios X dos nanocompósitos (a) <b>Pt/NTCtrat</b> ; (b) <b>Pt/NTCtrat1</b> ; (c) <b>Pt/NTCtrat2</b> (d) <b>Pt/NTCtrat3</b> ; (e) <b>Pt/NTCtrat4</b> , (f) <b>Pt/NTCcomtrat3</b> formadas “ <i>in situ</i> ”. ....	43
<b>Figura 20.</b> Espectros Raman dos nanocompósitos (I) (a) <b>Pt/BTOA/NTC-DT-1</b> e (b) <b>Pt/BTOA/NTC-1</b> ; (II) (a) <b>Pt/BTOA/NTC/DT-2</b> e (b) <b>Pt/BTOA/NTC-2</b> ; (III) (a) <b>Pt/BTOA/NTC/DT-3</b> e (b) <b>Pt/BTOA/NTC-3</b> ; (IV) (a) <b>Pt/NTC-DT</b> e (b) <b>Pt/NTC</b> ; (V) (a) <b>Pt/NTC-DT-1</b> e (b) <b>Pt/NTC-1</b> e (VI) <b>Pt/NTCcom</b> . ....	46
<b>Figura 21.</b> Espectros Raman dos nanocompósitos (I) (a) <b>Pt/NTCtrat</b> ; (b) <b>Pt/NTCtrat1</b> ; (c) <b>Pt/NTCtrat2</b> ; (d) <b>Pt/NTCtrat3</b> ; (e) <b>Pt/NTCtrat4</b> e (II) <b>Pt/NTCcomtrat3</b> . ....	47
<b>Figura 22.</b> Curvas termogravimétricas: (I) (a) <b>NTC</b> , (b) <b>Pt/BTOA/NTC-DT-1</b> e (c) <b>Pt/BTOA/NTC-1</b> ; (II) (a) <b>NTC</b> , (b) <b>Pt/NTC-DT</b> e (c) <b>Pt/NTC</b> ; (III) (a) <b>NTC</b> , (b) <b>Pt/NTC/DT-1</b> e (c) <b>Pt/NTC-1</b> ; (IV) (a) <b>NTCcom</b> , (b) <b>Pt/NTCcom</b> . ....	48
<b>Figura 23.</b> Curvas termogravimétricas: (I) (a) <b>NTCtrat</b> , (b) <b>Pt/NTCtrat</b> ; (II) (a) <b>NTCtrat</b> , (b) <b>Pt/NTCtrat1</b> ; (III) (a) <b>NTCtrat</b> , (b) <b>Pt/NTCtrat2</b> ; (IV) (a) <b>NTCtrat</b> , (b) <b>Pt/NTCtrat3</b> ; (V) (a) <b>NTCtrat</b> , (b) <b>Pt/NTCtrat4</b> ; (VI) (a) <b>NTCtrat</b> , (b) <b>Pt/BTOA/NTCtrat3</b> ; (VII) (a) <b>NTCtrat</b> , (b) <b>Pt/NTCcomtrat3</b> . ....	49

<b>Figura 24.</b> Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos (a e b) <b>Pt/BTOA/NTC-DT-1</b> ; (c e d) <b>Pt/BTOA/NTC-1</b> . ....	52
<b>Figura 25.</b> Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos (a e b) <b>Pt/NTC-DT</b> ; (c e d) <b>Pt/NTC</b> . ....	53
<b>Figura 26.</b> Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos (a e b) <b>Pt/NTC-DT-1</b> ; (c e d) <b>Pt/NTC-1</b> . ....	54
<b>Figura 27.</b> Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos (a) <b>Pt/NTCtrat</b> ; (b) <b>Pt/NTCtrat3</b> ; (c) <b>Pt/BTOA/NTCtrat3</b> . ....	55
<b>Figura 28.</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito <b>Pt/NTC-1</b> utilizando detector de elétrons retroespalhados. ....	56
<b>Figura 29.</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito <b>Pt/NTCtrat</b> utilizando detector de elétrons retroespalhados. ....	57
<b>Figura 30.</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito <b>Pt/NTCtrat3</b> utilizando detector de elétrons retroespalhados. ....	58
<b>Figura 31.</b> Voltamogramas cíclicos de eletrodos modificados com 25,2 µg (dispersão) do nanocompósito <b>Pt/NTC/DT-1</b> , em 0,5 mol L <sup>-1</sup> de ácido sulfúrico, (a) efeito da velocidade de varredura (inserção, densidade de corrente de pico na formação do óxido em função da velocidade de varredura); (b) em diferentes concentrações de metanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de metanol), (c) em diferentes concentrações de etanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de etanol) vs Ag/AgCl. ....	61
<b>Figura 32.</b> Voltamogramas cíclicos de eletrodo modificado com 25,2 µg (dispersão) do nanocompósito <b>Pt/NTC-1</b> , em 0,5 mol L <sup>-1</sup> de ácido sulfúrico, (a) efeito da velocidade de varredura (inserção, densidade de corrente de pico na formação do óxido em função da velocidade de varredura); (b) em diferentes concentrações de metanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de metanol), (c) em diferentes concentrações de etanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de etanol) vs Ag/AgCl. ....	63

**Figura 33.** Voltamogramas cíclicos de eletrodo modificado com 25,2  $\mu\text{g}$  (dispersão) do nanocompósito **Pt/NTCcom**, em 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico, (a) efeito da velocidade de varredura (inserção, densidade de corrente de pico na formação do óxido em função da velocidade de varredura); (b) em diferentes concentrações de metanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de metanol), (c) em diferentes concentrações de etanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de etanol) vs Ag/AgCl.

..... 64

**Figura 34.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com 25,2  $\mu\text{g}$  (dispersão) dos nanocompósitos **Pt/NTC-1** e **Pt/NTCcom** em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico, (a) na presença de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de metanol entre - 0,2 e 1,0 V ; (b) na presença de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de etanol entre - 0,2 e 1,4 V vs Ag/AgCl. .... 65

**Figura 35.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com dispersão do nanocompósito **Pt/NTC-1** na presença e na ausência de oxigênio, (a) na presença de 0,5 mol L<sup>-1</sup> de solução de ácido sulfúrico; (b) com ácido sulfúrico e na presença de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de metanol entre - 0,2 e 1,0 V vs Ag/AgCl.

..... 67

**Figura 36.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com dispersão do nanocompósito **Pt/NTC-1** em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05, 0,1 e 0,5 mol L<sup>-1</sup>, (a) em corrente de pico; (b) nas mesmas concentrações do eletrólito em densidade de corrente entre - 0,2 e 1,0 V vs Ag/AgCl..... 68

**Figura 37.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com dispersão do nanocompósito **Pt/NTC-1** em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05, 0,1 e 0,5 mol L<sup>-1</sup> na presença de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de metanol, (a) em corrente de pico; (b) nas mesmas concentrações em densidade de corrente entre - 0,2 e 1,0 V vs Ag/AgCl. .... 68

**Figura 38.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com dispersão do nanocompósito **Pt/NTC-1** em HClO<sub>4</sub> 0,05, 0,1 e 0,5 mol L<sup>-1</sup>, (a) em corrente de pico ; (b) nas mesmas concentrações do eletrólito em densidade de corrente; (c) nas mesmas concentrações do eletrólito com 1,0 mol L<sup>-1</sup> de metanol em corrente de pico; (d) nas mesmas concentrações do eletrólito com 1,0 mol L<sup>-1</sup> de metanol em densidade de corrente de pico entre -0,2 – 1,0 V vs Ag/AgCl. .... 70

<b>Figura 39.</b> Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com 2 µL da dispersão do nanocompósito <b>Pt/NTC-1</b> , em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> entre - 0,2 e 1,0 V vs Ag/AgCl. ....	71
<b>Figura 40.</b> Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com 8,4 µL, 16,8 µg e 25,2 µg do nanocompósito <b>Pt/NTC-1</b> em 0,5 mol L <sup>-1</sup> de solução de ácido sulfúrico na presença de 1,0 mol L <sup>-1</sup> de metanol, (a) corrente pico; (b) densidade de corrente depico vs Ag/AgCl. ....	72
<b>Figura 41.</b> Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com (a) 8,4 µg; (b) 16,8 µg e (c) 25,2 µg da dispersão do nanocompósito <b>Pt/NTC-1</b> em 0,5 mol L <sup>-1</sup> de solução de ácido sulfúrico na presença de 1,0 mol L <sup>-1</sup> de metanol vs Ag/AgCl. ....	73
<b>Figura 42.</b> Voltamogramas cíclicos de eletrodos modificados com 8,4 µg (dispersão) do nanocompósito <b>Pt/NTC-1</b> , em 0,5 mol L <sup>-1</sup> de ácido sulfúrico, (a) efeito da velocidade de varredura (inserção, densidade de corrente de pico na formação do óxido em função da velocidade de varredura); (b) em diferentes concentrações de metanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de metanol), (c) em diferentes concentrações de etanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de etanol) vs Ag/AgCl. ....	74
<b>Figura 43.</b> Voltamogramas cíclicos de eletrodos modificados com 25,2 µg (dispersão) do nanocompósito <b>Pt/NTCtrat</b> , em 0,5 mol L <sup>-1</sup> de ácido sulfúrico, (a) efeito da velocidade de varredura (inserção, densidade de corrente de pico na formação do óxido em função da velocidade de varredura); (b) em diferentes concentrações de metanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de metanol), (c) em diferentes concentrações de etanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de etanol) vs Ag/AgCl. ....	75
<b>Figura 44.</b> Voltamogramas cíclicos de eletrodos modificados com 8,4 µg (dispersão) do nanocompósito <b>Pt/NTCtrat</b> , em 0,5 mol L <sup>-1</sup> de ácido sulfúrico, (a) efeito da velocidade de varredura (inserção, densidade de corrente de pico na formação do óxido em função da velocidade de varredura); (b) em diferentes concentrações de metanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da	

concentração de metanol), (c) em diferentes concentrações de etanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de etanol) vs Ag/AgCl.  
 ..... 76

**Figura 45.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com 25,2 µg (dispersão) do nanocompósito **Pt/NTCtrat3**, em 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico, (a) efeito da velocidade de varredura (inserção, densidade de corrente de pico na formação do óxido em função da velocidade de varredura); (b) em diferentes concentrações de metanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de metanol), (c) em diferentes concentrações de etanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de etanol) vs Ag/AgCl..... 77

**Figura 46.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com 8,4 µg (dispersão) do nanocompósito **Pt/NTCtrat3**, em 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico, (a) efeito da velocidade de varredura (inserção, densidade de corrente de pico na formação do óxido em função da velocidade de varredura); (b) em diferentes concentrações de metanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de metanol), (c) em diferentes concentrações de etanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de etanol) vs Ag/AgCl..... 78

**Figura 47.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com 25,2 µg (dispersão) do nanocompósito **Pt/NTCcomtrat3**, em 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico, (a) em diferentes concentrações de metanol; (b) em diferentes concentrações de etanol vs Ag/AgCl..... 79

**Figura 48.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com 25,2 µg dos nanocompósitos **Pt/NTCtrat3** e **Pt/NTCcomtrat3** em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> (a) na presença de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de metanol entre -0,2 e 1,0 V; (b) na presença de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de etanol entre - 0,2 e 1,4 V, ambos a 50 mV.s<sup>-1</sup> vs Ag/AgCl. .... 79

**Figura 49.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com 25,2 µg (dispersão) dos nanocompósitos **Pt/NTC/DT-1**, **Pt/NTC-1**, **Pt/NTCcom**, **Pt/NTCtrat**, **Pt/NTCtrat3** e **Pt/NTCcomtrat3** em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> (a) na presença de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de metanol entre -0,2 e 1,0 V; (b) na presença de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de etanol entre - 0,2 e 1,4 V, todos a 50 mV.s<sup>-1</sup> vs Ag/AgCl..... 80

<b>Figura 50.</b> Gráficos de corrente de pico vs log da concentração de metanol (a e c) e potencial de pico vs log da concentração de metanol (b e d) na oxidação de 0,5 a 5,0 mol L <sup>-1</sup> de metanol para 25,2 e 8,4µg dos nanocompósitos <b>Pt/NTC-1</b> e <b>Pt/NTCtrat</b> em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> vs Ag/AgCl.....	83
<b>Figura 51.</b> Gráfico de densidade de corrente vs potencial de pico na oxidação de 1,0 mol L <sup>-1</sup> de metanol para os nanocompósitos sintetizados. ....	84
<b>Figura 52.</b> Mecanismo eletroquímico para oxidação da cafeína no sistema proposto (adaptado da referência). <sup>[172]</sup> .....	87
<b>Figura 53.</b> Variação da corrente de pico anódica com sucessivas ciclagens em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> vs Ag/AgCl à 50 mV.s <sup>-1</sup> . ....	88
<b>Figura 54.</b> Reconstrução superficial da platina, quando submetida às sucessivas ciclagens. Em azul estão representados os átomos de platina da interface eletrodo-solução. <sup>[58]</sup> .....	89
<b>Figura 55.</b> Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com o nanocompósito <b>Pt/NTC-1</b> ; na ausência e na presença de cafeína em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> com velocidade de 50 mV.s <sup>-1</sup> vs Ag/AgCl.....	89
<b>Figura 56.</b> Voltamogramas lineares do eletrodo de carbono vítreo modificado com os nanocompósitos, (a) <b>Pt/NTC-1</b> ; (b) <b>Pt/NTCtrat3</b> na ausência e na presença de cafeína em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> com velocidade de 50 mV.s <sup>-1</sup> vs Ag/AgCl.....	90
<b>Figura 57.</b> Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com os <b>NTCs</b> , (a) sem tratamento; (b) com tratamento; (c) eletrodo base de carbono vítreo e (d) eletrodo de carbono vítreo modificado com Nafion, na ausência e na presença de cafeína em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,10 mol L <sup>-1</sup> com velocidade de 50 mV.s <sup>-1</sup> vs Ag/AgCl. ....	91
<b>Figura 58.</b> Valores de tempo de condicionamento do eletrodo de carbono vítreo modificado com os nanocompósitos, (a) <b>Pt/NTC-1</b> ; (b) <b>Pt/NTCtrat3</b> e a corrente gerada pela formação dos óxidos em presença de 1,0 × 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> de cafeína. ....	92
<b>Figura 59.</b> Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com dispersão do nanocompósito <b>Pt/NTCtrat3</b> , (a) 1,0 V; (b) 1,1 V; (c) 1,2 V e (d) 1,3	

V, na ausência e na presença de cafeína em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  com varredura catódica entre  $1,0 - 0 \text{ V}$  na velocidade de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  vs Ag/AgCl..... 93

**Figura 60.** (a) Voltamogramas lineares para sucessivas adições de cafeína para o eletrodo modificado com nanocompósito **Pt/NTC-1** em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  à  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  vs Ag/AgCl; (b) curva analítica obtida com a corrente de pico catódica de sucessivas adições de cafeína entre  $5,0 \times 10^{-6}$  e  $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ..... 94

**Figura 61.** (a) Voltamogramas lineares para sucessivas adições de cafeína para o eletrodo modificado com o nanocompósito **Pt/NTCtrat3** em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  à  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  vs Ag/AgCl; (b) curva analítica obtida com a corrente de pico catódica de sucessivas adições de cafeína entre  $5,0 \times 10^{-6}$  e  $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ..... 95

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Tipos de células a combustível (adaptado das referências). <sup>[4, 6]</sup> .....	4
<b>Tabela 2.</b> Parâmetros de síntese utilizados na formação dos nanocompósitos usando NTC sem e com tratamento ácido, NTC comercial, na presença e na ausência de agente transferidor de fase (BTOA) e na presença ou ausência de agente passivante (DT). .....	30
<b>Tabela 3.</b> Valores de diâmetro, razão (200/11) número de átomos por partículas, número de átomos situados na superfície das partículas e porcentagem desses átomos localizados na superfície das nanopartículas de platina dos nanocompósitos. ....	45
<b>Tabela 4.</b> Resultados obtidos pela análise termogravimétrica de alguns nanocompósitos. ....	50
<b>Tabela 5.</b> Resultados obtidos e sumarizados para os nanocompósitos sintetizados com os nanotubos de carbono sem tratamento ácido. ....	66
<b>Tabela 6.</b> Medidas em densidades de corrente para três modificações sucessivas dos eletrodos. ....	73
<b>Tabela 7.</b> Resultados obtidos e sumarizados para os nanocompósitos produzidos com NTCs tratados. ....	81
<b>Tabela 8.</b> Comparação das densidades de corrente na oxidação de metanol para os nanocompósitos utilizados neste trabalho com a literatura. ....	85
<b>Tabela 9.</b> Comparação das densidades de corrente na oxidação de etanol para os nanocompósitos utilizados neste trabalho com a literatura. ....	86
<b>Tabela 10.</b> Potenciais de condicionamento dos eletrodos modificados e a sensibilidade nestes potenciais. ....	92
<b>Tabela 11.</b> Comparação das figuras de mérito do eletrodo modificado com os dois nanocompósitos. ....	95



## Resumo

Neste trabalho foram sintetizados nanocompósitos de platina em nanotubos de carbono, em um sistema bifásico água/tolueno. Os nanotubos de carbono utilizados foram preparados pela sistemática do GQM-UFPR. No intuito de comparação, também foram sintetizados nanocompósitos com nanotubos de carbono comercial. Os nanotubos de carbono com e sem tratamento ácido foram utilizados na presença de um agente transferidor de fase e de um agente passivante. Também foram produzidos nanocompósitos na ausência do agente transferidor e do agente passivante ou de apenas um deles, além de variações nas quantidades de nanotubos de carbono e platina utilizadas durante as sínteses. Os nanocompósitos foram caracterizados por difratometria de Raios X (DRX), microscopia de transmissão eletrônica (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman, ultravioleta visível (UV-Vis) e infravermelho (FTIR). Os resultados obtidos confirmam a presença dos nanotubos de carbono e da platina com estrutura cúbica de face centrada. As nanopartículas de platina apresentaram tamanho médio dos cristalitos calculados por Scherrer compreendidos entre 6,0 e 14,0 nm e se encontram na forma de pequenos aglomerados, distribuídos de forma heterogênea sobre as paredes dos nanotubos de carbono.

Com os nanocompósitos, construíram-se eletrodos modificados que foram utilizados na oxidação de metanol e etanol por voltametria cíclica. As medidas realizadas mostraram melhores respostas eletroquímicas (56,13 e 79,78; 104,74 mA cm<sup>-2</sup>), na oxidação de metanol e etanol, respectivamente, para o nanocompósito produzido com nanotubos de carbono submetidos ao tratamento ácido.

Os eletrodos modificados com os nanocompósitos que apresentaram as melhores respostas eletroquímicas na oxidação de metanol e etanol, foram utilizados na determinação de amostras com concentrações conhecidas de cafeína pelo monitoramento do pico de redução do óxido de platina vs Ag/AgCl. Este pico variou linearmente com o aumento da concentração de cafeína com limite de detecção de  $3,6 \times 10^{-6}$  e  $5,4 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> para os dois nanocompósitos testados. Testes de recuperação para estes nanocompósitos foram realizados com adição de uma concentração conhecida de cafeína, onde os valores de recuperação se encontram numa faixa de 98,5 % e 101 %.

## Abstract

In this work were synthesized platinum nanocomposites in carbon nanotubes in a aqueous-to-toluene biphasic system. These carbon nanotubes were prepared with GQM-UFPR systematic. In order to compare, commercial carbon nanotubes were also synthesized. Carbon nanotubes with and without acid treatment were used in a presence of a phase transfer agent and a passivating agent. It was also produced nanocomposites in the absence of the phase transfer agent and a passivating agent or on of them, besides variation in carbon nanotubes and platinum quantity used during the synthesis. The nanocomposites were characterized by X-ray diffraction ( XRD ) , transmission electron microscopy (TEM ) , scanning electron microscopy (SEM ) , Raman spectroscopy , ultraviolet visible ( UV - Vis ) , infrared ( FTIR ). The results obtained confirm the presence of carbon nanotubes and platinum with face-centered cubic structure. Platinum nanoparticles presents average crystallite size calculated by Scherrer between 6,0 and 14,0 nm and are in the form of small clusters, heterogeneously distributed on the walls of the carbon nanotubes.

With the nanocomposites, modified electrodes, were built the were used in methanol ad ethanol oxidation by cyclic voltammetry. The measurement showed better electrochemical responses (56,13 e 79,78; 104,74 mA cm<sup>-2</sup>) , in oxidation of methanol and ethanol, respectively, for the nanocomposite made with carbon nanotubes subjected to acid treatment.

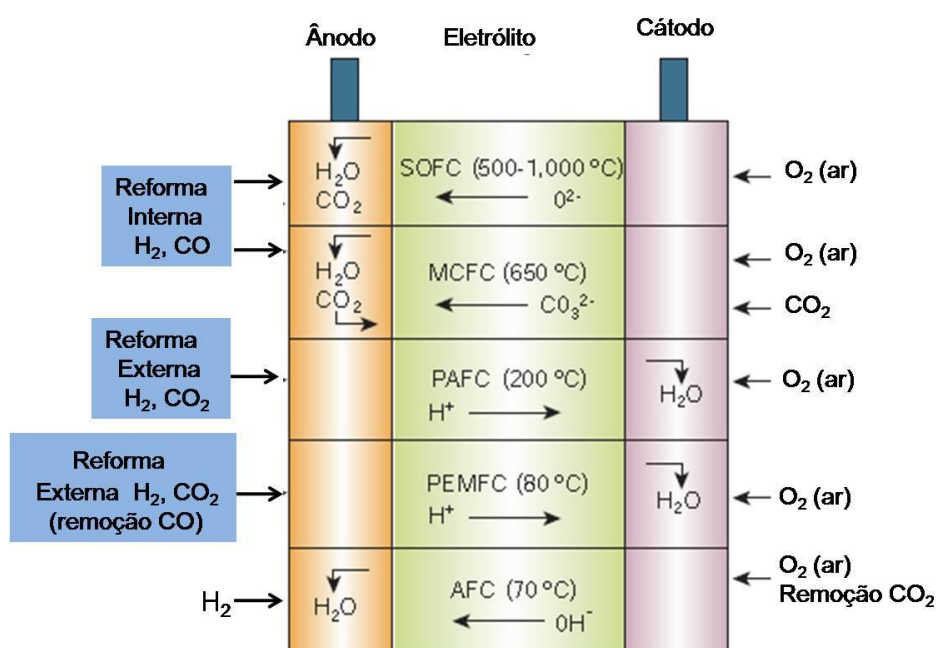
The modified electrodes with nanocomposite that showed better responses to electrochemical oxidation of methanol and ethanol were used in the determination of samples with known caffeine concentrations by monitoring the peak of reduction of platinum oxide vs Ag/AgCl. This peak varied linearly with increasing of the caffeine concentration with a detection limit of  $3.6 \times 10^{-6}$  and  $5.4 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> for the two nanocomposites tested. Recovery tests to these nanocomposites were realized with the addition of a known concentration of caffeine, where the recovery values varied from 98,5 % to 101 %.

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Células a combustível

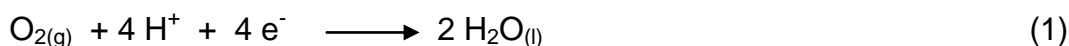
A necessidade crescente de energia no mundo, aliada à extinção dos combustíveis fósseis e questões ambientais, tem motivado a busca por fontes alternativas de geração de energia.<sup>[2-4]</sup> Neste sentido, as células a combustível são dispositivos muito interessantes e têm se mostrado uma alternativa promissora, por ser uma fonte de energia limpa que não agride o meio ambiente.

Células a combustível são dispositivos que convertem energia química diretamente em energia elétrica, como as pilhas e as baterias. Nas células a combustível, diferentemente das pilhas e baterias, os reagentes estão armazenados externamente. Neste sistema a energia é produzida com a introdução dos reagentes, e com o combustível sendo oxidado no ânodo, e o oxidante (oxigênio) reduzido no cátodo. O trabalho elétrico é produzido com a circulação dos elétrons pelo circuito externo. A Figura 1 mostra o esquema representativo das principais células a combustível utilizadas.<sup>[5]</sup>



**Figura 1.** Esquema sumarizado dos principais tipos de células a combustível (adaptado da referência).<sup>[5]</sup>

Independente do tipo, a célula a combustível é constituída por um ânodo e um cátodo, ambos porosos, que são separados por um eletrólito. O ânodo (onde temos a interface entre o combustível e o eletrólito) catalisa a reação de oxidação do combustível e transfere os elétrons para o circuito externo que repassa para o cátodo. O cátodo (onde ocorre a interface entre o oxidante e o eletrólito) catalisa a reação de redução do oxigênio (equação 1).



No ânodo, também ocorre a formação dos prótons ( $\text{H}^+$ ), que são transportados para o cátodo onde reagem formando água, o produto global da reação (equação 2).<sup>[6]</sup>

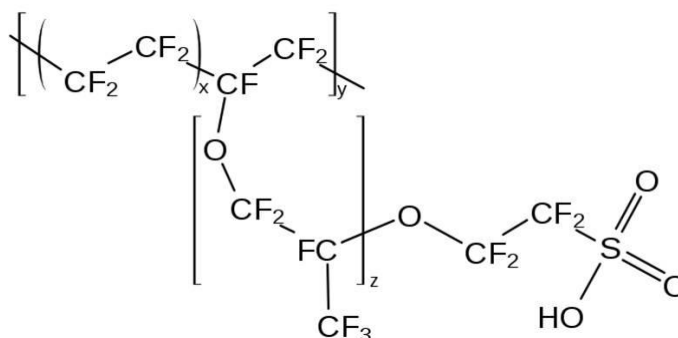


O eletrólito, que geralmente dá nome a célula, tem a função de transportar os íons envolvidos nas reações que ocorrem nos eletrodos, prevenir o curto circuito entre eles, e também separar os gases formados nos eletrodos. Além destes componentes principais, possui também uma camada difusora sem catalisador que distribui os gases reagentes na camada catalítica e faz o contato elétrico com a placa bipolar.<sup>[1]</sup>

Conforme discutido, tanto o ânodo, quanto o cátodo necessitam de um catalisador para aumentar a eficiência das reações eletroquímicas. A platina é o melhor catalisador para este processo.<sup>[2-3]</sup> No entanto, o alto custo, o envenenamento dos sítios ativos e o esgotamento das reservas do metal dificultam sua utilização em massa. Isto motiva a busca de alternativas que aproveitem sua eficiência com concentrações mínimas. Então, platina na forma de nanopartículas suportadas em substratos adequados é uma alternativa promissora, conforme será demonstrado neste trabalho.

As células a combustível são classificadas conforme o tipo de eletrólito que utilizam e a temperatura de operação. As de baixa temperatura, variando entre 60 e 220 °C, são AFC (*alkaline fuel cell*); PEMFC (*proton exchange membrane fuel cell*); DMFC (*direct methanol fuel cell*) e PAFC (*phosphoric acid*

*fuel cell*), enquanto as de alta temperatura, operam entre (650 e 1000 °C) são MCFC (*molten carbonate fuel cell*) e SOFC (*solid oxide fuel cell*). Os eletrólitos usados nas células a combustível são, KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> fundido e ZrO<sub>2</sub>, enquanto que a membrana mais utilizada nas células é composta por Nafion (Figura 2).<sup>[1]</sup>



**Figura 2.** Fórmula estrutural do polímero Nafion (adaptado da referência).<sup>[1]</sup>

Destas, somente DMFC não usa hidrogênio como combustível. Na verdade, o hidrogênio combustível é obtido da transformação catalítica heterogênea de um outro combustível primário, como hidrocarboneto, álcool, ácido fórmico, ácido acético e outras moléculas orgânicas pequenas. Neste caso, ele é denominado gás de reforma e se encontra na forma de uma mistura de hidrogênio, vapor d'água, monóxido e dióxido de carbono.<sup>[1]</sup> A Tabela 1 apresenta os principais tipos de células a combustível.

Nas células a combustível, a escolha do combustível ainda é difícil e depende da sua aplicação.<sup>[2-3]</sup> As células abastecidas com hidrogênio permitem a obtenção de alta eficiência com baixíssima emissão de poluentes. As fontes de hidrogênio atualmente são muito amplas. Pode ser obtido por eletrólise da água, utilizando como fontes de energia elétrica hidroelétricas, geotérmicas, eólica e solar fotovoltaica e ainda por reforma catalítica a partir da energia da biomassa. Entretanto, as fontes economicamente mais viáveis ainda são os combustíveis fósseis que levam a emissões nocivas ao meio ambiente. No entanto, custo de produção e dificuldades na manipulação e armazenamento devido à alta volatilidade do hidrogênio são fatores que dificultam a sua utilização.<sup>[1]</sup> Atualmente

busca-se a substituição do hidrogênio por combustíveis orgânicos (moléculas orgânicas pequenas), que apresentam facilidade de manuseio, estocagem e transporte, além de fornecer uma alta densidade de energia.<sup>[7-9]</sup>

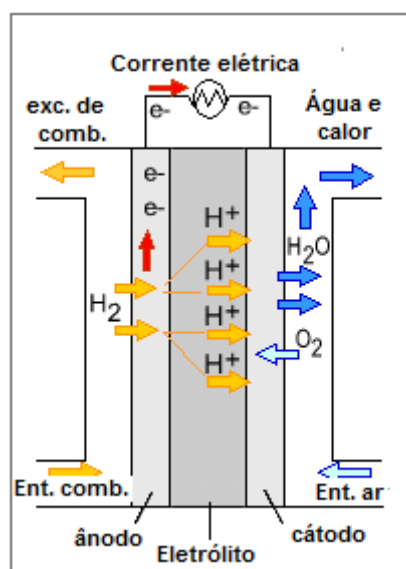
**Tabela 1.** Tipos de células a combustível (adaptado das referências).<sup>[1, 5]</sup>

Tipo de célula	Eletrólito e espécie que transporta a carga	Temperatura de operação / ° C	Reações
Ácido fosfórico (PAFC)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (90 – 100%) (H <sup>+</sup> )	160 - 220	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Alcalina (AFC)	KOH (30 – 50%) (OH <sup>-</sup> )	< 100	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$
Eletrólito polimérico (PEFC)	Membrana de Nafion (H <sup>+</sup> )	60 - 120	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
Metanol direto (DMFC)	Membrana de Nafion (H <sup>+</sup> )	60 - 120	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ $3/2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$
Óxido sólido (SOFC)	ZrO <sub>2</sub> (O <sup>2-</sup> )	800 - 1000	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$
Carbonato fundido (MCFC)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	600 - 800	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ $1/2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$

Acredita-se que um dos melhores sistemas para este tipo de processo é a célula a combustível de metanol direto (DMFC – *Direct Methanol Fuel Cell*). O metanol é interessante como combustível porque é barato, amplamente disponível, e pode ser tratado e distribuído facilmente.<sup>[3]</sup> Embora a reação de operação da célula a combustível seja similar ao de uma bateria convencional, a mesma requer fornecimento contínuo de combustível e oxidante do reservatório externo para produzir eletricidade. O combustível deve ser diluído com água, numa concentração geralmente inferior a 2 mol L<sup>-1</sup> para melhor eficiência.<sup>[10]</sup> Esta célula apresenta várias vantagens, como alta densidade de energia, produção fácil de combustível, baixa temperatura de operação e com boa aplicabilidade para uma fonte de energia potencialmente portátil.

### 1.1.1 Célula a combustível de membrana polimérica condutora de prótons – PEMFC

Esta célula, cuja representação esquemática está apresentada na Figura 3, utiliza principalmente Nafion como membrana condutora de prótons.



**Figura 3.** Esquema simplificado de uma célula tipo PEMFC (adaptado da referência).<sup>[6]</sup>

Neste tipo de célula, o fato mais importante deve-se à impregnação dos eletrodos de difusão gasosa (EDGs), utilizados no ânodo e no cátodo com solução de Nafion que atua como eletrólito fazendo o transporte das espécies iônicas nas reações eletroquímicas, e desta forma, permite uma carga reduzida de platina entre 0,3 e 0,5 mg.cm<sup>-2</sup> do eletrodo. Esta é uma célula de baixa temperatura que gera desde poucos Watts (W) de potência até centenas de kWatts (kW), sendo uma das mais viáveis em veículos automotivos leves (70 kW) e ônibus (250 kW). A mesma apresenta eletrodos de platina suportados em negro de fumo, tanto no ânodo como no cátodo com uma eficiência de 50 %. A alta absorção de água pelo Nafion (entre 10 e 50% de sua massa) devido ao alto coeficiente de difusão, permite a condução de prótons na região hidrofílica através de grupos sulfônicos. O transporte de espécies através da membrana ocorre pela combinação dos gradientes de concentração, potencial elétrico e eletroosmótico.

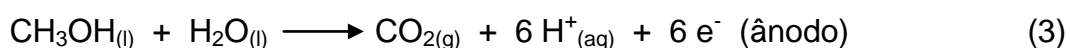
Nesta célula ocorrem reações de oxidação de hidrogênio no ânodo e redução de oxigênio no cátodo. Estas células são robustas com eletrólito sólido hidratado, facilidade de operação, apresentam menor relação massa/volume, além de maior densidade de potência. Entretanto, o seu custo, a alta sensibilidade do catalisador a CO e necessidade de gerenciamento de água são as principais desvantagens.<sup>[1]</sup>

### 1.1.2 Célula a combustível de metanol direto - DMFC

Esta é uma célula semelhante a PEMFC, trocando-se o combustível por metanol alimentado na forma líquida ou vapor, onde o processo ocorre por adsorção dissociativa do metanol. Devido à sua baixa potência causada pelo envenenamento ou recobrimento por CO que bloqueia os sítios da platina, sua aplicação se limita a equipamentos portáteis. Uma das vantagens deste tipo de célula é a utilização do combustível na forma líquida. No caso do metanol como combustível, temos algumas desvantagens, como envenenamento do catalisador, toxicidade, obtenção a partir de fontes fósseis, além da permeabilidade do mesmo através da membrana do ânodo para o cátodo (*crossover*) que leva a uma diminuição de rendimento.

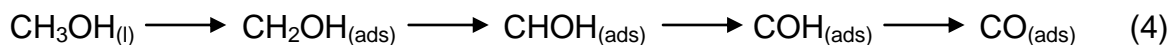
O etanol aparece como um candidato a substituir o metanol neste tipo de célula, com a vantagem de ser obtido de fonte renovável, além de ser pouco tóxico. No entanto, depõe contra ele a necessidade de energia extra para a quebra da ligação C-C, fato este que diminui a densidade de corrente para valores bem menores que a de metanol. As possíveis soluções para este tipo de célula seriam a troca do eletrólito e o desenvolvimento de eletrocatalisadores específicos para este tipo de combustível.<sup>[1]</sup>

A oxidação eletroquímica do metanol é extensivamente estudada, devido à possibilidade da sua aplicação como combustível líquido em células a combustível.<sup>[11-12]</sup> A equação (1) representa a oxidação total do metanol, no ânodo de uma célula a combustível que leva a formação de CO<sub>2</sub> e H<sup>+</sup> com a produção de 6 elétrons.

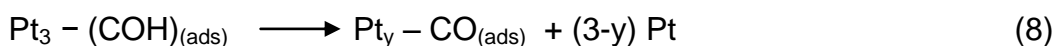
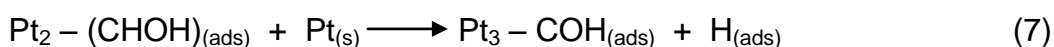
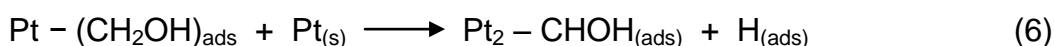
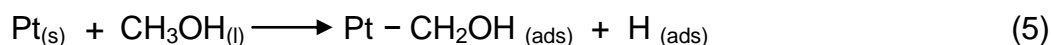




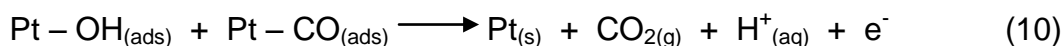
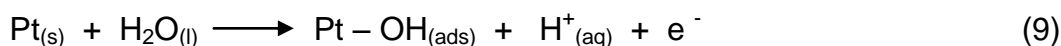
Batista *et al*<sup>[13]</sup> propõem um mecanismo baseado em sucessivas desidrogenações do metanol em platina com formação de intermediários ocupando de 1 a 3 sítios da platina como segue:



Os autores sugerem que CO adsorvido pode se oxidar à  $\text{CO}_2$  através de um mecanismo denominado Langmuir–Hinshelwood, enquanto que  $\text{CH}_2\text{OH}$  e  $\text{CHOH}$  levam respectivamente à formação de aldeído fórmico e ácido fórmico. De acordo com Linardi<sup>[1]</sup> essas reações denominadas de adsorções dissociativas do metanol acontecem da seguinte forma:



Para a oxidação do CO adsorvido para  $\text{CO}_2$  é necessário a presença de água ativada como adsorbato, formando um hidróxido de platina na superfície da mesma, conforme as equações 7 e 8.

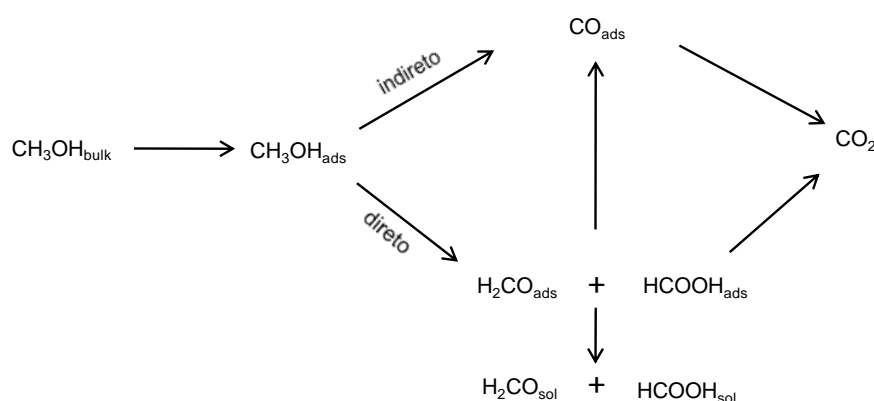


O átomo de hidrogênio adsorvido é então oxidado eletroquimicamente de acordo com a equação:



A quantidade de átomos de platina disponíveis e, conseqüentemente de sítios ativos, depende da geometria da ligação do CO à platina: ser linear ou em ponte. Na ligação linear do  $\text{CO}_{\text{ads}}$  um átomo de platina é bloqueado, enquanto na ligação por ponte dois átomos são bloqueados.

Scheijen *et al* <sup>[14]</sup> também sugerem que a oxidação do metanol pode ocorrer através de dois processos diferentes, um direto com formação de aldeído fórmico e ácido fórmico e um indireto via CO adsorvido, conforme esquema apresentado na Figura 4.



**Figura 4.** Esquema representativo do mecanismo em dois processos na oxidação de metanol em Pt. <sup>[14]</sup>

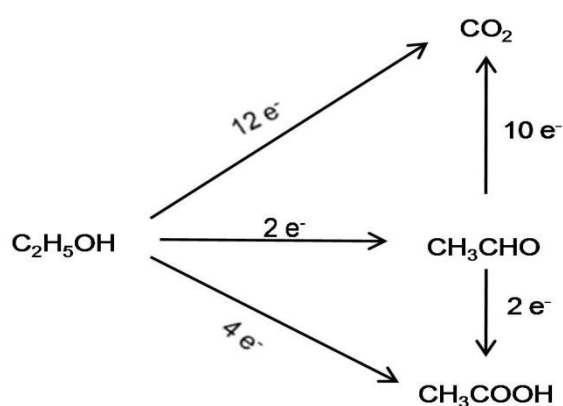
A etapa determinante da cinética de oxidação é representada pela Equação 5. Em platina a adsorção e desidrogenação do metanol ocorre em potenciais mais negativos, logo após a dessorção de hidrogênio, enquanto que a oxidação e formação de  $\text{CO}_2$  só ocorre em potenciais superiores a 0,45 V (vs NHE) e a ativação da água acima 0,7 V (vs NHE).<sup>[1]</sup> As espécies intermediárias formadas durante a varredura direta são oxidadas na varredura inversa.

Dos intermediários formados durante a oxidação do metanol, o CO, mesmo em pequenas quantidades influencia fortemente o ânodo, causando o seu envenenamento. O CO se adsorve com uma energia de  $120 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , e só é removido em presença de um adsorbato contendo oxigênio, que nestes casos acontece pela absorção dissociativa da água (ativação da água, equação 9). De acordo com a Equação 8, o  $\text{CO}_2$  formado dessorve da superfície da Pt liberando os seus sítios ativos para a adsorção e oxidação de uma nova molécula de metanol, e o ciclo recomeça.<sup>[1]</sup>

Iwasita *et al*<sup>[13]</sup> investigaram a eletrooxidação de metanol sobre platina lisa (*bulk*) e platina (111) usando  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte, e demonstraram que na platina (111) a oxidação ocorre pelo caminho paralelo que forma  $\text{HCHO}$ ,  $\text{HCOOH}$  e  $\text{CO}_2$ . Concluíram também que o íon sulfato inibe a oxidação pela *via* de  $\text{CO}$ , mas não afeta a formação de aldeído fórmico e ácido fórmico.

Embora o metanol seja viável como combustível, ele ao mesmo tempo, é um composto tóxico para humanos e animais, além de ser poluente, pois é miscível em água, o que pode envolver a contaminação das águas subterrâneas no caso de um derrame.<sup>[15]</sup> O etanol pode ser um substituto para o metanol, por ser um biocombustível obtido de uma fonte renovável.<sup>[16]</sup>

O etanol, assim como outros álcoois de maior massa molar, embora apresente uma dificuldade na quebra das ligações C-C, tem a seu favor o fato de ser pouco tóxico, apresentar maior ponto de ebulição e facilidade de estocagem.<sup>[12]</sup> A oxidação completa de etanol a  $\text{CO}_2$  gerando 12 elétrons não é fácil de se obter, pois a quebra da ligação C-C requer energia extra durante o processo, além da ocorrência de envenenamento por  $\text{CO}$ , como ocorre na oxidação do metanol.<sup>[15]</sup> Mas, no entanto, além de  $\text{CO}$ , a oxidação parcial deste álcool forma aldeído acético e ácido acético, bloqueando os sítios da platina diminuindo assim a capacidade de oxidação, ao mesmo tempo que passa a exigir potenciais mais positivos (elevados) durante o processo.<sup>[16]</sup> Camara e Iwasita<sup>[17]</sup> apresentam um esquema da oxidação do etanol através de caminhos paralelos, conforme mostrado na Figura 5.<sup>[18]</sup>



**Figura 5.** Representação esquemática dos caminhos possíveis na oxidação do etanol.<sup>[17]</sup>

A oxidação *via* CO que acontece com a formação de um par de reagentes adsorvidos ( $\text{CO}_{(\text{ads})} + \text{OH}_{(\text{ads})}$ ) é denominado mecanismo Langmuir-Hinshelwood e quando apenas uma espécie do par fundamental de reagentes é adsorvida (ácido acético, por exemplo) o mecanismo é denominado Eley-Rideal.<sup>[19]</sup>

Durante a oxidação do etanol dois picos são observados em uma voltametria cíclica, durante a varredura direta. O primeiro deve-se à oxidação do etanol adsorvido e formação de Pt–OH. As espécies OH formadas, assim como na oxidação do metanol, desempenham um importante papel na oxidação do etanol. O segundo pico é atribuído à formação de  $\text{CO}_2$  e ácido carboxílico. Além destas espécies também são detectadas CO,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ .<sup>[20]</sup> Estas espécies, assim como no metanol, são oxidadas na varredura inversa.

Ferreira Jr. *et al*.<sup>[19]</sup> realizaram um estudo de oxidação do etanol em platina policristalina, utilizando dois diferentes eletrólitos, o ácido perclórico ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e o ácido sulfúrico ( $0,05$ ;  $0,1$ ;  $0,3$  e  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ). No caso do ácido sulfúrico é conhecido que a adsorção dos íons sulfato compete com o etanol na superfície da Pt. Este comportamento fica evidenciado pelo decréscimo da corrente em função do aumento da concentração do ácido. Eles também sugerem que a oxidação pelo caminho do CO é mais afetado pela adsorção do sulfato que o caminho envolvendo a formação de aldeído acético e ácido acético

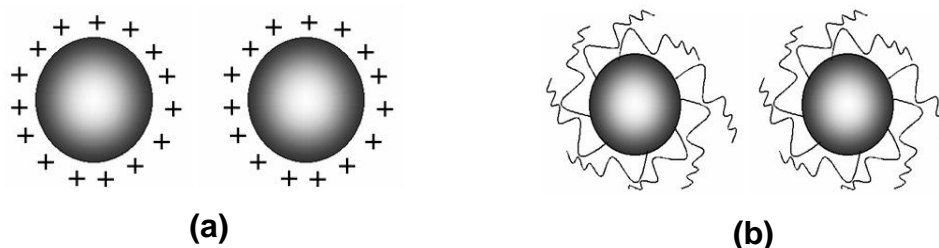
Como mencionado anteriormente numa célula a combustível, a oxidação de qualquer tipo de combustível requer a utilização de um catalisador, a fim de atingir as densidades de corrente necessárias para que as mesmas sejam comercialmente viáveis. Catalisadores na forma de nanopartículas metálicas, especialmente à base de platina, são alguns dos materiais mais eficazes para a oxidação de moléculas orgânicas.<sup>[15]</sup>

## 1.2 Nanopartículas metálicas

As propriedades das nanopartículas metálicas são dependentes de sua forma e tamanho, e estão intimamente relacionadas à densidade de estados eletrônicos, na ocorrência de banda *plasmon* e na relação superfície/volume. Especificamente em catálise, a diminuição do tamanho das partículas leva a um aumento na área superficial, disponibilizando-se desta forma um maior número de

sítios superficiais reativos, e com isso aumentado-se a eficiência em processos eletrocatalíticos. Neste sentido, duas situações são notadamente importantes nas propriedades das nanopartículas: a primeira relaciona-se com a fração de átomos de superfície, pois com menor número de átomos na superfície (e consequentemente menor número de vizinhos), os mesmos possuem menor coordenação e maior energia, tornando-se termodinamicamente mais reativos e disponíveis para ligações químicas; a segunda está diretamente relacionada com variações nas propriedades óticas e eletrônicas de um nanomaterial devido ao efeito de confinamento quântico.

Métodos de síntese como polioi<sup>[21]</sup>, sol-gel<sup>[22]</sup> e síntese em sistemas bifásicos<sup>[23-24]</sup> são utilizados na produção de nanopartículas metálicas. Sabe-se que cada método possui características específicas. A síntese coloidal, por exemplo, baseia-se em quatro fatores básicos: meio, precursor, agente redutor e estabilizante. O meio é a fase líquida (água, solventes orgânicos), onde a reação química irá ocorrer; o precursor, no caso de partículas metálicas, é o sal do metal que fornece o material para a formação das nanopartículas, utilizando-se neste caso um agente redutor para reduzir o íon e transformando-o na espécie metálica. Os agentes redutores fornecem elétrons por meio de uma reação química diretamente, ou então, provocados por luz, temperatura ou raios gama; o estabilizante, também conhecido como ligante ou passivante recobre a superfície das nanopartículas. A estabilização das nanopartículas em solução pode ocorrer por repulsão eletrostática, devido à presença de cargas na superfície das mesmas que se repelem impedindo o contato entre elas, ou por efeito estérico, causado por moléculas de cadeias longas ou polímeros utilizados como passivantes, impedindo a coalescência e mantendo-as afastadas e dispersas no meio.<sup>[25]</sup> A Figura 6 ilustra essas duas formas de estabilização.

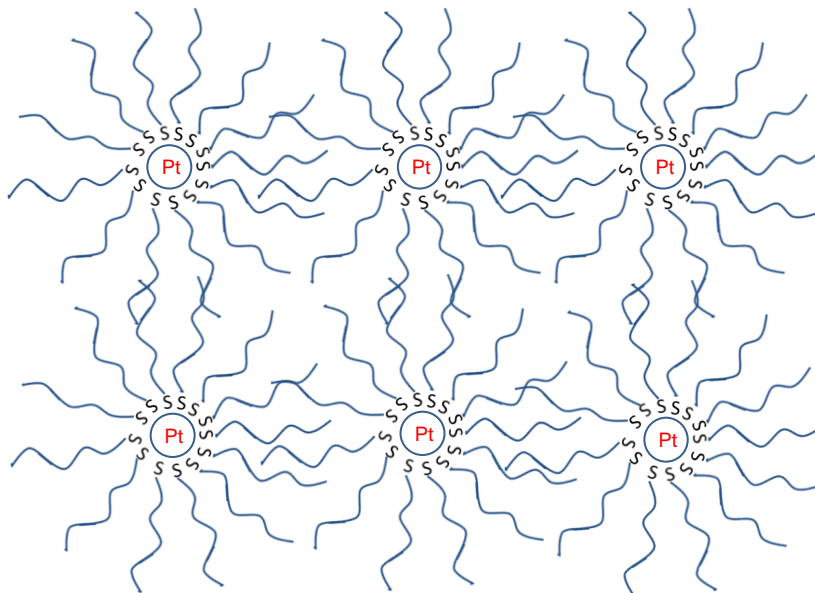


**Figura 6.** Mecanismos de estabilização de nanopartículas: (a) partículas eletricamente carregadas e (b) partículas estabilizadas por uma camada passivadora (adaptado da referência).<sup>[26]</sup>

Além de impedir a coalescência das nanopartículas, o passivante, numa proporção adequada com o precursor metálico, pode ajudar a controlar o seu tamanho médio. Neste sentido, a separação entre as etapas de nucleação e crescimento é importante no controle da distribuição de tamanhos, permitindo que os núcleos cresçam sem que ocorram simultaneamente a formação de outros núcleos. Para se obter uma nucleação homogênea e consequentemente uma distribuição de tamanho pequena, o processo de síntese deve acontecer sob agitação e com adição rápida de um agente redutor forte. A razão entre quantidade de precursor metálico e passivante das nanopartículas metálicas permite obter as nanopartículas com diferentes tamanhos. Para altas quantidades de passivante em relação ao precursor, a área superficial total que pode ser estabilizada é alta, sendo que são formadas muitas nanopartículas pequenas. Por outro lado, se há pouco passivante em relação ao precursor, a área total estabilizada será menor e, portanto, serão formadas menos nanopartículas e com maior tamanho. Portanto, quanto maior a razão molar precursor/passivante, menor o tamanho médio das nanopartículas. A extensão da interação entre o ligante e o metal também influencia no tamanho das partículas, pois quando o ligante interage fortemente as partículas são menores, devido à dificuldade de incorporação das partículas, ou então, interfere nos processos de dissolução e aglomeração das partículas. Outra forma de controle pode se dar com a utilização de métodos pós síntese, como a precipitação seletiva, mas neste caso as partículas produzidas são pequenas e o controle de tamanho médio é limitado.<sup>[27]</sup>

O sistema bifásico de formação de nanopartículas, constituído por água e tolueno, usado em nosso grupo de pesquisa<sup>[24, 28]</sup> e de interesse neste trabalho, consiste na transferência do íon metálico precursor da fase aquosa para a orgânica com auxílio de um agente transferidor de fase (brometo de tetraoctil amônio - BTOA) seguido da redução do sal metálico na presença de um agente passivante (dodecanotiol-DT), que estabiliza termodinamicamente as nanopartículas metálicas, formando geralmente uma monocamada autoorganizada que impede o crescimento e a coalescência. Compostos orgânicos como sais de amônio quaternários, aminas, álcoois, isotiocianatos e tióis tem sido utilizados com essa finalidade.<sup>[29-30]</sup> A habilidade sobretudo de tióis (Figura 7) de se autoorganizarem sobre partículas metálicas é de grande

interesse não só do ponto de vista de passivação, mas também, como grupo funcionalizante e as suas possíveis aplicações.<sup>[31-32]</sup>



**Figura 7.** Esquema de dispersão de nanopartículas de platina recobertas por uma monocamada de passivante (dodecanotiol).

A síntese de nanopartículas de ouro passivadas com dodecanotiol desenvolvida por Brust<sup>[23]</sup> é o primeiro trabalho a descrever a preparação através de um sistema bifásico. Neste caso, a solução aquosa precursora de ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) foi inicialmente preparada e então o cátion metálico foi transferido para a fase orgânica (tolueno) com auxílio de um agente transferidor de fase (BTOA). Na sequência o dodecanotiol (passivante) foi adicionado ao sistema, seguido pela adição do agente redutor ( $\text{NaBH}_4$ ).

Nanopartículas de platina também vêm sendo produzidas e utilizadas na formação de nanocompósitos e depositadas em muitos substratos, especialmente em materiais de carbono, com o propósito de aumentar sua área superficial e consequentemente o número de sítios reativos, o que é de grande interesse devido à sua excelente capacidade catalítica que o torna extremamente importante em reações de eletrooxidação e como sensor.

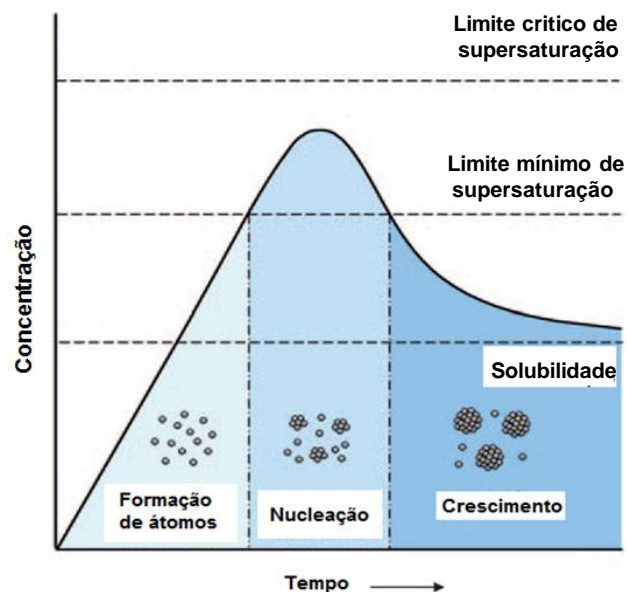
### 1.3 Nanopartículas de platina

A forma e o tamanho das nanopartículas de platina dependem de muitos fatores quando produzidas numa solução por redução, nucleação e crescimento. Após a redução, os átomos do metal colidem formando aglomerados que se forem termodinamicamente instáveis se dissolvem antes de atingir um raio crítico, ou então superam a energia livre crítica e formam núcleos estáveis que crescem formando nanopartículas. Quando o raio do aglomerado é menor do que o valor crítico, o sistema reduz sua energia livre através da dissolução dos mesmos (*Ostwald ripening*), e ao mesmo tempo novos aglomerados se formam devido às colisões espontâneas. O número total dos aglomerados segue a distribuição de Boltzmann e diminui rapidamente com o aumento do raio do aglomerado. Quando o tamanho do raio do aglomerado é maior do que o raio crítico, o sistema diminui a sua energia livre através do crescimento contínuo de aglomerados.<sup>[33]</sup>

O processo de nucleação é afetado por três importantes variáveis: energia livre da superfície, temperatura de reação e grau de supersaturação. Alto valor de energia livre de superfície leva a um grande raio crítico e um alto máximo de energia livre, resultando em dificuldade de nucleação. Portanto, apenas um pequeno número de grupamentos pode atingir o raio crítico a uma reduzida taxa de nucleação crítica. Alta temperatura de reação e um grande grau de supersaturação podem acelerar a nucleação. Desta forma, a nucleação pode ser realizada controlando-se a energia livre da superfície, a temperatura da reação e o grau de supersaturação. Na prática, quando energia livre de superfície e temperatura permanecem constantes, a variável importante é o grau de supersaturação.<sup>[33]</sup> Nas sínteses coloidais, quando a concentração do soluto muda com o avanço da reação, o grau de saturação varia continuamente o estágio de nucleação, e então, a etapa de crescimento passa a ser uma função do tempo de reação, conforme descrito por LaMer (Figura 8).<sup>[34]</sup>

Sabe-se que a platina tem uma eficiência indiscutível nos processos catalíticos como, por exemplo, nas células a combustível, visando à geração de energia. Em razão desta possibilidade, citam-se na sequência, alguns trabalhos onde as nanopartículas de platina foram sintetizadas e utilizadas em processos eletrocatalíticos.





**Figura 8.** Gráfico da concentração atômica vs tempo que ilustra a formação de átomos, nucleação e crescimento (adaptado da referência).<sup>[35]</sup>

A primeira descrição de preparação de nanopartículas de platina passivadas por dodecanotiol, através de adaptações do sistema bifásico descrito por Brust,<sup>[23]</sup> para nanopartículas de ouro, foi realizado em nosso grupo de pesquisa.<sup>[24, 26]</sup> Para a síntese o precursor utilizado foi o  $[H_2PtCl_6]$ . Para a obtenção das nanopartículas de platina, no entanto, foi necessário inverter a sequência da síntese, fazendo primeiro a redução do íon do metal precursor ( $[PtCl_6]^{2-}$ ) com boridreto de sódio, antes da passivação com dodecanotiol. Intervalos de tempo de 30 s, 60 s e 90 s entre a redução e a adição do passivante foram utilizados para controlar o tamanho das nanopartículas obtidas. As nanopartículas de platina foram caracterizadas, e o tamanho médio das mesmas variou entre 1,7 e 2,3 nm. Eletrodo de carbono vítreo modificado com dispersões das nanopartículas foi utilizado em estudos eletroquímicos na oxidação do metanol, apresentando ótimos resultados. Tu *et al*.<sup>[36]</sup> descrevem a formação de nanopartículas de platina passivadas com octadecanotiol com tamanho variando entre 0,9 e 2,2 nm utilizando tetrahidrofurano (THF) como solvente, e como agente redutor o trietilboridreto de lítio. O tamanho das nanopartículas foi controlado pela razão entre octadecanotiol e platina. Herricks, Chen e Xia,<sup>[37]</sup> mostram a formação de nanopartículas de platina em um processo poliol onde  $[H_2PtCl_6]$  foi reduzido em etilenoglicol a 160 °C. À medida que a razão molar entre

o  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  foi aumentada, a morfologia das nanopartículas de platina mudou de esferóides irregulares com perfis arredondados para tetraedros e octaedros com facetas bem definidas. Estudo de espectroscopia de absorção sugere que o nitrato foi reduzido a nitrito por  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  na fase inicial da síntese, e o nitrito pode então formar complexos estáveis com as espécies  $\text{Pt(II)}$  e  $\text{Pt(IV)}$ . Como consequência da redução pelo etilenoglicol, a cinética da reação foi mais lenta alterando assim as taxas de crescimento, associados a diferentes direções cristalográficas dos nanocristais de platina, que desta forma levou a morfologias diferentes. Wang *et al*<sup>[38]</sup> relatam a formação de nanopartículas de platina por redução de acetilacetato de platina na presença de ácido oléico, e uma pequena quantidade de pentacarbonila de ferro ( $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ) para acelerar a nucleação e crescimento das nanopartículas com controle de forma e tamanho. Através do controle de temperatura da reação, as nanopartículas foram rapidamente produzidas como poliedros, cubos truncados e cubos com tamanho variando entre 3 e 7 nm. Essas nanopartículas foram então utilizadas na redução de oxigênio.

Além dos trabalhos já citados, existem muitos outros, onde a platina é utilizada em reações catalíticas, para: redução de oxigênio,<sup>[39-41]</sup> oxidação de etanol,<sup>[15-16, 42-45]</sup> hidrogenação de tolueno e oxidação de  $\text{CO}$ ,<sup>[46]</sup> e principalmente oxidação de metanol,<sup>[4, 10, 20, 47-56]</sup> e etanol.<sup>[15-16, 42-44, 57]</sup>

A platina tem uma ampla aplicação não só como catalisador, mas também como sensor, com um potencial de aplicação nas mais variadas áreas e produtos. Por exemplo, Caetano *et al*<sup>[24]</sup> prepararam eletrodos modificados com as nanopartículas de platina obtidas pelo sistema bifásico descrito anteriormente.<sup>[24, 26]</sup> Este eletrodo modificado foi então utilizado na determinação de dapsona, mostrando um comportamento linear no intervalo de concentração entre  $5,0 \times 10^{-6}$  e  $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , com um limite de detecção de  $7,6 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .<sup>[58]</sup>

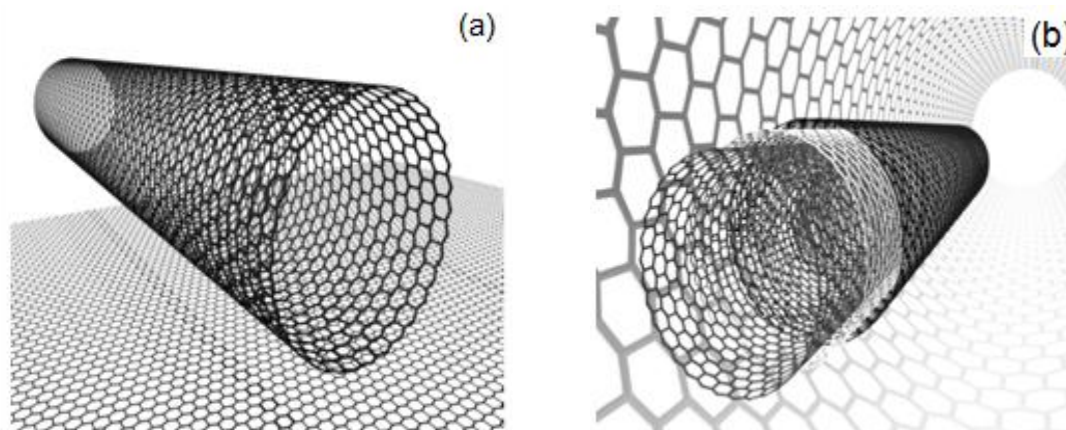
Hall *et al*<sup>[59]</sup> descrevem a determinação eletroquímica de peróxido de hidrogênio por medidas de cronoamperometria com a utilização de um eletrodo rotatório de platina. Evans *et al*<sup>[60]</sup> também descrevem a detecção de peróxido de hidrogênio utilizando microeletrodos de platina com uma eficiência maior da sua atividade catalítica, devido aos altos índices de transporte de massa quando comparados com eletrodos convencionais.

Dentro deste contexto, outros trabalhos também citam a platina, como sensor ou em biosensor de produtos, como peróxido de hidrogênio,<sup>[59]</sup> glicose,<sup>[61-63]</sup> dióxido de nitrogênio,<sup>[64]</sup> oxigênio,<sup>[65]</sup> dióxido de nitrogênio e amônia.<sup>[66]</sup>

O alto custo da platina, a ocorrência de envenenamento dos seus sítios ativos e o fato de que as reservas mundiais do metal se esgotariam em menos de uma década se a mesma fosse utilizada de forma generalizada, são fatores que dificultam sua utilização em massa. Estas dificuldades, entretanto, motivam a busca de alternativas que aproveitem ao máximo sua eficiência com concentrações mínimas. Neste sentido os materiais suportados têm se mostrado extremamente promissores, e para isso, vários substratos (materiais suporte) têm sido utilizados para ancorar nanopartículas de platina, entre eles os nanotubos de carbono.

#### 1.4 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (NTCs) são formados pelo enrolamento de folhas de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  (grafeno), ligados por arranjos hexagonais, que originam pequenos cilindros com diâmetros nanométricos e comprimentos que podem atingir centímetros.<sup>[67]</sup> De acordo com sua estrutura, existem dois tipos de nanotubos, esquematicamente ilustrados na Figura 9: os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT), formados por uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico, e também nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), formados por um conjunto de nanotubos concêntricos com diâmetros decrescentes arranjados de forma coaxial. Neste caso, o número pode variar de duas (nanotubos de paredes duplas) até as dezenas de paredes, de modo que o diâmetro externo pode atingir 100 nm ou mais. As paredes são regularmente espaçadas por 0,34 nm, similar à distância entre os planos do grafite.<sup>[67]</sup> Nanotubos de carbono apresentam alta resistência química, resistência à oxidação e à temperatura e baixa densidade, tornando-os muito promissores em aplicações tecnológicas.<sup>[68]</sup> As propriedades mecânicas e eletrônicas exibidas por esses materiais são determinadas pelo seu diâmetro e pela forma como os hexágonos de átomos de carbono se orientam em relação ao eixo do tubo.<sup>[67]</sup>



**Figura 9.** Esquema mostrando a formação de um nanotubo de carbono de parede simples(a) e de paredes múltiplas(b) (adaptado da referência).<sup>[67]</sup>

A ligação carbono-carbono de uma camada de grafeno é possivelmente a mais forte encontrada na natureza, e desta forma, os nanotubos de carbono são considerados um dos materiais mais duros já sintetizados, apresentando potencialidade de aplicação como reforço mecânico em outros materiais e, além disso, apresentam condutividade térmica comparada ao grafite e ao diamante.<sup>[69]</sup>

Nanotubos de carbono, pelas suas propriedades eletrônicas e mecânicas, tornam-se interessantes para aplicação como catalisadores, bem como sensores químicos e mecânicos.<sup>[70]</sup> Por exemplo, Gong *et al*<sup>[71]</sup> relatam o uso de nanotubos de carbono dopado com nitrogênio nas células a combustível, com resultados superiores ao catalisador de platina.

Nanotubos de carbono já foram utilizados como catalisadores em reações de conversão de etilbenzeno em estireno. Neste sentido, Zhang *et al*<sup>[72]</sup> relatam a produção de nanotubos de carbono com superfície modificada com fósforo utilizando fosfato de amônio como precursor. Este material se mostrou eficiente, na supressão da combustão de hidrocarbonetos, pois acreditam que o fósforo cobre os defeitos dos nanotubos de carbono impedindo-o de reagir com o oxigênio e consequentemente com oxigênio eletrofílico que destrói os alcenos.

Poncharal *et al*<sup>[73]</sup> propuseram o uso dos nanotubos de carbono como nanobalanças de alta sensibilidade. Kong *et al*<sup>[74]</sup> descrevem a sua utilização como sensor para dióxido de nitrogênio e amônia, e relatam que os mesmos apresentaram uma resposta e uma sensibilidade substancialmente maior do que outros sensores no estado sólido em temperatura ambiente através de alterações

de condutividade elétrica. Tomblér *et al*<sup>[75]</sup> e Cao *et al*<sup>[76]</sup> concluíram que os nanotubos de carbono são potencialmente úteis como sensores eletromecânicos.

### 1.5 Materiais formados por nanopartículas de platina suportadas

Para serem aplicados de maneira prática, catalisadores como a platina devem estar dispersos na forma de pequenas partículas em um substrato adequado, tanto para estabilização, quanto para diminuição de custo bem como para redução da quantidade de platina.<sup>[77]</sup> Portanto, com o objetivo de melhorar o desempenho dos materiais, métodos alternativos de preparação de catalisadores e sensores são desenvolvidos através da síntese de novos materiais, como os monometálicos ou bimetálicos suportados.<sup>[78]</sup> Para se atingir este objetivo, as inclusões de partículas metálicas têm utilizado materiais à base de carbono como negro de fumo,<sup>[77, 79-80]</sup> nanotubos de carbono,<sup>[81-82]</sup> carbono vítreo,<sup>[83]</sup> e carbono aerogel,<sup>[84]</sup> e também, muitos polímeros condutores como o polipirrol (Ppy),<sup>[85]</sup> politiofeno (PTH), polianilina (PANI),<sup>[86]</sup> poliamidoamina (PAMAM),<sup>[87]</sup> Nafion,<sup>[88-91]</sup> e mais recentemente grafeno,<sup>[92-95]</sup> pois, os mesmos apresentam alta condutividade, estabilidade, porosidade, grande área superficial e facilidade de difusão das espécies reagentes para os sítios ativos do catalisador.<sup>[91]</sup> A microestrutura e a morfologia destes metais suportados determinam, principalmente, a reatividade e a seletividade em muitos processos físicos e químicos, como a catálise.<sup>[96]</sup>

Um catalisador composto de um sítio ativo e átomos de metais, íons metálicos, ou outros componentes ativos tais como os óxidos ou carbonetos, pode mudar a configuração para facilitar a ligação de um reagente específico no sítio ativo e a consequente eliminação do produto.<sup>[97]</sup> Atualmente sabe-se que, para catalisadores metálicos, o controle do nível atômico é necessário à formação de sítios ativos, porque as propriedades químicas e catalíticas de átomos em cantos e bordas de um cristalito de metal são diferentes,<sup>[98]</sup> e podem ser diferentes dos átomos na interface metal-suporte.<sup>[99]</sup> É conhecido que os efeitos catalíticos das partículas metálicas suportadas são dependentes do seu tamanho e da sua forma, pois a atividade das mesmas dependem da disponibilidade das superfícies e conseqüentemente dos sítios ativos para a reação.

Muitos são os trabalhos encontrados na literatura que utilizam nanopartículas de platina suportadas em nanotubos de carbono. Mu *et al*<sup>[81]</sup> modificaram nanopartículas de platina preparadas em etilenoglicol com trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>). Na sequência essas nanopartículas modificadas foram depositadas sobre MWNTC por ultrassom em presença de tolueno por 4 horas. Este material foi utilizado na oxidação de metanol com maior atividade que o catalisador comercial testado. Tian *et al*<sup>[100]</sup> mostram a síntese de platina em nanotubos de carbono com tratamento ácido por irradiação de microondas intermitente (IMI), utilizado em eletrólito polimérico em células a combustível de metanol direto. Após as caracterizações o material foi utilizado na oxidação de metanol por voltametria cíclica. Chen e Lu<sup>[2]</sup> relatam a formação de **Pt/MWNTCs** por processo hidrotermal. As nanopartículas de platina foram produzidas com diâmetros de 3,0; 4,2 e 9,1 nm através do controle de pH da síntese. Na sequência as mesmas foram utilizadas na oxidação de metanol, e os resultados mostraram maior atividade catalítica para as menores partículas de platina depositadas no nanocompósito. March *et al*<sup>[101]</sup> descrevem a formação de um compósito através da agitação por 24 horas de uma dispersão de nanotubo de carbono em isopropanol com platina passivada com dimetil sulfóxido (DMSO), obtendo um precipitado de Pt/NTC que foi utilizado na redução do oxigênio. Lin, Kamavaram e Kannan<sup>[102]</sup> descrevem a formação de um compósito entre platina e nanotubo de carbono por um sistema bifásico água/tolueno. Numa primeira etapa o nanotubo de carbono foi funcionalizado na presença de ácido cítrico. Na sequência o [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> foi transferido da fase aquosa para o tolueno com auxílio do transferidor de fase (BTOA). Após este processo, acrescentaram dodecanotiol (DT) como passivante e então reduziram a platina com formiato de sódio. Em seguida filtraram, lavaram com etanol e água deionizada e secaram a 100 °C por uma noite e finalmente trataram a 800 °C por três horas em um forno tubular na presença de argônio. O diâmetro médio de 1 a 3 nm das nanopartículas foi determinado por imagem de alta resolução (HRTEM) e as medidas eletroquímicas por voltametria cíclica realizadas durante 100 horas a 80 °C a pressão ambiente, mostraram alta estabilidade para o compósito e densidade de corrente de 900 mW.cm<sup>-2</sup> usando H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.<sup>[102]</sup>

## 1.6 Sensores químicos/eletroquímicos

Nos últimos anos, muitos são os problemas causados por produtos químicos sintetizados pelo homem. O uso de pesticidas, cosméticos, antibióticos, hormônios sintéticos, protetores solares e produtos farmacêuticos (cafeína, por exemplo), etc, geram frequentemente resíduos que lançados ao ambiente aquático sem tratamento prévio podem atingir níveis elevados em águas empregadas na preparação de bebidas.<sup>[103]</sup> Portanto, é importante o controle de qualidade com o monitoramento destas espécies para evitar a contaminação do ambiente. Métodos cromatográficos são frequentemente utilizados por serem precisos e exatos na determinação destes analitos, como por exemplo, cafeína.<sup>[104-106]</sup> No entanto, esta metodologia é cara, consome amostra, baixa frequência de análise, dificuldade de determinação *in loco*, alto custo dos reagentes, além de técnico especializado para realizar a análise.<sup>[107]</sup> Desta forma é necessário o desenvolvimento de novas metodologias e técnicas que permitam monitorar estas substâncias em amostras reais (matrizes complexas).<sup>[108]</sup> Neste sentido, as técnicas eletroanalíticas tem se mostrado como uma alternativa viável, pois são simples, de baixo custo, apresentam alta sensibilidade e permitem a aplicação no local da coleta das amostras.<sup>[109-111]</sup> Os sensores baseados em propriedades eletroquímicas são os mais conhecidos e são classificados em condutométricos, impedimétricos, potenciométricos, voltamétricos e amperométricos. Com os amperométricos e/ou voltamétricos é possível a obtenção de parâmetros cinéticos e termodinâmicos dos processos envolvidos. Entretanto, existem alguns fatores que podem reduzir sua aplicação analítica, como a falta de seletividade em sistemas complexos, envenenamento da superfície por adsorção de produtos e/ou intermediários da reação eletroquímica e a necessidade de aplicar sobretensões elevadas para garantir a oxidação ou redução.<sup>[112]</sup> Além disso, a sensibilidade de muitos analitos pode ser afetada em função da cinética de transferência de elétrons entre eles e os materiais dos eletrodos ser excessivamente lenta. Outra limitação é a dificuldade de discriminar entre compostos que se quer medir e interferentes que possuam características redox similares.<sup>[113]</sup> Os sensores voltamétricos se baseiam em reações de oxidação e redução, que envolvem um determinado analito para medir sua concentração que deve funcionar de maneira contínua e reversível e realizar a medição diretamente na matriz da amostra. Estas reações geram uma

corrente entre os eletrodos, a qual é proporcional a concentração do analito que se deseja determinar.

A cafeína apresenta uma dificuldade maior de determinação eletroquímica em eletrodos comuns (metais, carbono vítreo, etc.), devido ao potencial muito positivo da sua oxidação. Desta forma, o desenvolvimento de novos eletrodos modificados é fundamental para a sua determinação.<sup>[111]</sup>

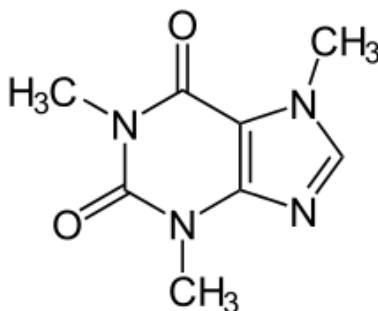
Eletrodo quimicamente modificado (EQM's) é a expressão usada para denominar aqueles que foram deliberadamente alterados pela imobilização de espécies ativas (agente modificador) em sua superfície, com interesse de manipular a natureza físico-química da interface eletrodo/solução, e com isso controlar a reatividade e/ou a seletividade, permitindo a utilização dos mesmos em várias aplicações.<sup>[112]</sup> Desta forma, avanços tecnológicos na área dos EQM's encontram aplicações nas mais variadas áreas de atuação, por exemplo, na saúde pública, onde a determinação *in vivo* podem usar sensores na detecção de drogas em situação de emergência. Além disso, sensores de rápida detecção, alta sensibilidade e especificidade são requisitos importantes em hospitais ou laboratórios satélites. Os sensores também têm enorme aplicação nas indústrias de alimentos e bioprocessos, onde o monitoramento rápido é muito valioso, ou ainda em processos ambientais, onde tanto a indústria quanto os órgãos de vigilância necessitam de sensores para análise quantitativa ou diferencial de efluentes industriais tais como misturas gasosas, óleos, compostos orgânicos voláteis e metais pesados.<sup>[114]</sup> Neste caso é extremamente importante a escolha do material suporte em que a superfície será modificada. Muitos materiais como ouro, platina, carbono vítreo, pasta de carbono, plásticos e vidros condutores são tradicionalmente escolhidos para este objetivo.

Nanotubos de carbono têm sido amplamente utilizados como sensores eletroquímicos devido às propriedades como: tamanhos reduzidos com grande área superficial, alta sensibilidade, rápido tempo de resposta, maior transferência de elétrons, facilidade de imobilização de proteínas e diminuição dos efeitos de incrustações de superfície. Estas propriedades sugerem que os nanotubos de carbono, quando usados como eletrodos, são capazes de mediar as reações de transferência de elétrons quando em contato com espécies eletroativas da solução.<sup>[115]</sup>



## 1.7 Cafeína

A **cafeína** é um alcalóide do grupo das xantinas com fórmula química  $C_8H_{10}N_4O_2$  e denominada como **1,3,7-trimetilxantina (Figura 10)**. Das metilxantinas existentes na natureza é a que mais prevalece na dieta humana existindo em mais de 60 espécies de plantas em todo o mundo como: café, chás, erva-mate, guaraná, cacau e cola. Muitas vezes é usado para o consumo em bebidas, na forma de infusão e também adicionada, artificialmente, a muitos outros produtos, como refrigerantes, “bebidas energéticas” e formulações farmacêuticas, não tendo qualquer valor nutricional para o organismo humano, restringindo-se apenas aos seus efeitos estimulantes.



**Figura 10.** Fórmula estrutural da cafeína (adaptado da referência). <sup>[116]</sup>

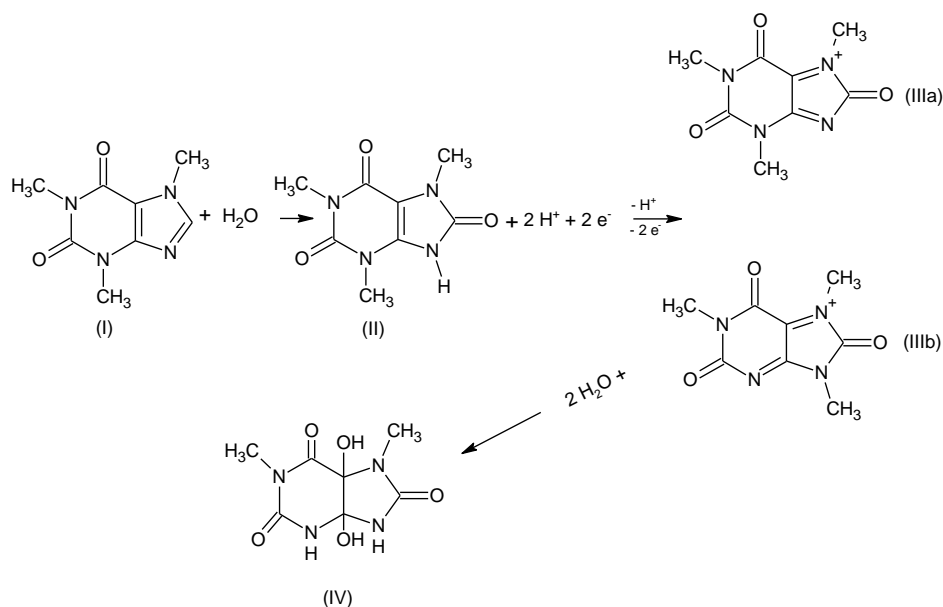
A sua absorção pelo ser humano ocorre principalmente no estômago e em menor quantidade no intestino, sendo metabolizada no fígado. Ela é excretada em até 24 h na forma de dimetilxantina, derivados do ácido úrico e 2,4 % na forma de cafeína. O seu nível máximo de concentração plasmática é atingida entre 45 min e 2 h após a ingestão, com meia-vida entre 2,3 e 12 h sendo este valor maior para indivíduos com doença hepática, recém-nascidos e durante a gestação.<sup>[105]</sup> A cafeína estimula o sistema nervoso influenciando de forma positiva o desempenho humano com aumento da resposta auditiva e visual mesmo em baixas concentrações. No entanto, muitos efeitos prejudiciais podem ser associados ao seu consumo, como aumento da pressão sistólica e diastólica com aumento importante da frequência cardíaca e também aumento da ansiedade. Portanto, é importante tomar cuidado ao se administrar medicamentos

como broncodilatadores, quinolonas utilizados em antibióticos e remédios antiansiedade (diminuem os efeitos da droga).<sup>[105]</sup>

Embora os métodos cromatográficos apresentem vantagens na determinação deste alcalóide, processos eletroquímicos podem ser uma alternativa a ser considerada quando se pensa em testes “*in vivo*” ou na análise de fluidos biológicos, pois tem menores custos de análise com baixa geração de resíduos, além da melhor adaptação a sistemas miniaturizados.

A eletrooxidação da cafeína apresenta um pico em aproximadamente 1,5 V (vs SCE) através de um mecanismo similar a xantina com formação do ácido 4,5 diol úrico, que em oxidações secundárias, pode levar a vários compostos como ácido parabânico, dimetil uréia, dimetil aloxantina, uréia e 6,8 dimetil alantoína. A Figura 11 mostra o esquema destas oxidações.<sup>[116-119]</sup>

Nunes e Cavalheiro<sup>[116]</sup> descrevem a determinação de cafeína em um microeletrodo de fibra de carbono por voltametria de varredura rápida. O pico de oxidação ocorre em aproximadamente em 1,5 V (vs SCE), mas para completa oxidação o potencial foi estendido até 1,65 V. O método foi utilizado em amostras reais de fármacos com erros entre 1,0 e 3,5 % e com valores de adição e recuperação entre 97 e 114 %.



**Figura 11.** Oxidação eletroquímica da cafeína (I), ácido úrico (II), bis-imidas (IIIa e IIIb) e ácido 4,5 diol úrico.

Sun *et al*<sup>[110]</sup> relatam a determinação da cafeína com um sensor eletroquímico baseado num eletrodo de carbono vítreo modificado com nafion-grafeno, utilizando voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial em aproximadamente 1,45 V (vs SCE). Os resultados mostraram boa atividade electrocatalítica para a cafeína com limite de detecção de  $1,2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  e índices de recuperação entre 98,6 e 102 %. Zhao *et al*<sup>[111]</sup> também citam a determinação da cafeína com um eletrodo de carbono vítreo modificado com nafion-óxido de grafeno por voltametria de pulso diferencial, com limite de detecção de  $2,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  no potencial em torno de 1,5 V (vs Ag/AgCl). Yang *et al*<sup>[109]</sup> também relatam a determinação da cafeína com eletrodo de carbono vítreo modificado com nafion-MWNTs. Para este eletrodo modificado o potencial de oxidação da cafeína ocorreu por volta de 1,33 V (vs SCE). O limite de detecção determinado por medidas de voltametria de pulso diferencial foi de  $2,3 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo geral deste trabalho envolve a síntese, caracterização, estudo de propriedades e aplicação de nanocompósitos formados por nanopartículas de platina e nanotubos de carbono, levando à produção de novos materiais com características condutoras e potencialidades eletrocatalíticas que permitam a construção de eletrodos modificados.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Preparação dos nanotubos de carbono;
- Síntese das nanopartículas de platina com e sem passivante, e a incorporação das mesmas aos NTCs sem e com tratamento ácido;
- Caracterização estrutural, microscópica, espectroscópica e eletroquímica dos nanocompósitos;
- Modificação de eletrodo de carbono vítreo com os diferentes nanocompósitos, e caracterização eletroquímica;
- Estudo da potencialidade dos eletrodos modificados na oxidação de metanol e etanol;
- Estudo da potencialidade dos eletrodos modificados como sensor para cafeína.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho são de pureza analítica. Ácido hexacloroplatínico hexahidratado (Riedel-de Haën), borohidreto de sódio (Acrös), brometo de tetraoctil amônio (Acrös), tolueno (Carlo Erba), dodecanotiol (Merck), ácido sulfúrico (Carlo Erba), isopropanol (Carlo Erba), etanol (Vetec/Carlo Erba/Qhemis), metanol (Vetec), ferroceno (Fluka). Alguns desses reagentes passaram por um tratamento prévio antes da sua utilização: i) o ácido hexacloroplatínico foi seco em linha de vácuo, por um período de 6 a 8 horas; ii) o ferroceno foi purificado por sublimação. As soluções aquosas foram preparadas utilizando-se água destilada. A síntese das nanopartículas de platina passivadas com dodecanotiol bem como a formação dos nanotubos de carbono, já é de conhecimento do grupo de química de materiais (GQM-UFPR),<sup>[24, 120]</sup> e foram desenvolvidas conforme descrição relatada na sequência.

#### 3.2 Síntese das nanopartículas de platina

A síntese das nanopartículas de platina foi baseada no processo desenvolvido no grupo GQM – UFPR<sup>[24, 26]</sup>; em um balão de fundo redondo foram colocados 3,75 mL de uma solução aquosa  $1,25 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de [H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>] na qual se adicionou lentamente por gotejamento 10 mL de uma solução  $5 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> de brometo de tetraoctilamonio [N(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>4</sub>Br, (BTOA)] em tolueno ( $5,00 \times 10^{-4}$  mol) e esta mistura foi mantida sob agitação por 10 minutos. Em seguida mantendo-se a agitação, acrescentou-se 3,5 mL de uma solução aquosa 0,4 mol L<sup>-1</sup> de NaBH<sub>4</sub> ( $4,5 \times 10^{-3}$  mol) rapidamente, com o auxílio de uma seringa. O sistema permaneceu sob agitação por 90 segundos. Na sequência foram adicionados 51 µL de dodecanotiol ( $2,50 \times 10^{-4}$  mol) ao meio reacional (passivante). Após a adição do tiol o sistema foi mantido sob agitação por 3h. Após esse tempo a fase orgânica foi separada da aquosa com o auxílio de um

funil de separação e à fase orgânica foram acrescentados 40,0 mL de etanol. O sistema foi mantido a  $-18^{\circ}\text{C}$  por 1h. O precipitado marrom escuro formado foi então separado por centrifugação e lavado três vezes com etanol e redisperso em tolueno.<sup>[24, 26]</sup>

### 3. 3 Preparação dos nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono foram preparados de acordo com a sistemática também desenvolvida no GQM.<sup>[121]</sup> Um tubo de quartzo (36 mm de diâmetro e 750 mm de comprimento) foi colocado em um sistema de aquecimento de dois estágios, sob fluxo de argônio (99%) de  $260\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Para a formação dos nanotubos aproximadamente 0,7 g de ferroceno foi colocado no primeiro forno e então sublimado, aumentando-se a temperatura até  $300^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de  $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . O fluxo de argônio conduziu o vapor ao segundo forno mantido a uma temperatura de  $900^{\circ}\text{C}$ . Após uma hora o sistema foi desligado. Os nanotubos de carbono foram formados nas paredes do tubo de quartzo no segundo forno e sobre substratos existentes no sistema de aquecimento. Estes nanotubos de carbono apresentam uma alta concentração de ferro, sendo uma parte do mesmo encontrada nas cavidades internas dos tubos.<sup>[24, 121-123]</sup>

### 3.4 Tratamentos dos Nanotubos de carbono

Os nanotubos foram pré tratados, visando aumentar sua dispersabilidade: 20 mg de NTC foram colocados em um balão de fundo redondo juntamente com 50 mL de tolueno e levadas ao ultrassom por 1 hora. O sólido foi então separado por decantação lavado e centrifugado mais três vezes com tolueno e na sequência com 3 mL de acetona, centrifugado com a retirada do sobrenadante e após levado a estufa a  $100^{\circ}\text{C}$  por 24 horas. A perda de material foi de aproximadamente 10%. Após o primeiro procedimento, uma parte dos NTCs também foi tratada em refluxo numa solução aquosa de  $\text{HNO}_3$   $3,0\text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $3,0\text{ mol L}^{-1}$ , (1:1v/v) durante 6 horas. Após os tratamentos os NTCs foram

separados das soluções por centrifugação, lavados diversas vezes com água deionizada até pH neutro e mantidos em estufa a 100 °C até completa secagem.

### 3.5 Síntese dos nanocompósitos

Para a formação dos nanocompósitos *“in situ”*, inicialmente 2,2 mg de nanotubos de carbono foram misturados com 0,2734 g de BTOA e dispersos em 10 mL de tolueno, sob banho de ultrassom por 3 minutos, gotejada em 3,75 mL de uma solução aquosa  $1,25 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de [H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>], e mantida sob agitação por 10 minutos. Em seguida, mantendo-se a agitação, acrescentou-se 3,5 mL de uma solução aquosa 0,4 mol L<sup>-1</sup> de NaBH<sub>4</sub> ( $4,5 \times 10^{-3}$  mol) rapidamente com o auxílio de uma seringa. Após 90 segundos de agitação adicionou-se 51 µL de dodecanotiol ( $2,50 \times 10^{-4}$  mol) ao meio reacional. Após a adição do tiol o sistema foi mantido sob agitação por 3h. Na sequência a fase orgânica foi separada da aquosa e a ela foram acrescentados 40,0 mL de etanol e o sistema foi mantido a – 18 °C por 1h. O precipitado formado foi então separado por centrifugação, lavado com etanol e seco em estufa a aproximadamente 40 °C. Para efeito de comparação o mesmo processo foi repetido, no entanto, sem adição de dodecanotiol como passivante. Estas amostras foram denominadas **Pt/BTOA/NTC-DT** e **Pt/BTOA/NTC**. Na sequência, com a realização de alguns testes experimentais, constatou-se que as sínteses podiam ser realizadas sem a necessidade do agente transferidor de fase (BTOA), então os mesmos procedimentos foram repetidos sem a presença do BTOA. As amostras foram denominadas **Pt/NTC-DT** e **Pt/NTC**. Também se desenvolveu a síntese de um compósito com **NTC comercial**, fornecido pela empresa CNT corporation LTD, que foi denominado **PtNTCcom**. Este nanotubo de carbono de paredes múltiplas, produzido por deposição química de vapor (CVD) é semelhante ao produzido no grupo (GQM), no entanto, apresenta menor teor de ferro e o mesmo não se encontra no interior dos nanotubos. Nanocompósitos também foram sintetizados com os NTCs e NTC comercial, com tratamento ácido. Estas amostras foram denominadas de **Pt/NTCtrat** e **Pt/NTCcomtrat**. Durante as sínteses variou-se a

massa de NTC e volume da solução precursora de Pt. Todas as amostras preparadas neste trabalho estão sumarizadas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Parâmetros de síntese utilizados na formação dos nanocompósitos usando NTC sem e com tratamento ácido, NTC comercial, na presença e na ausência de agente transferidor de fase (BTOA) e na presença ou ausência de agente passivante (DT).

<b>Nanocompósitos</b>	<b>m / NTC (mg)</b>	<b>V / sol. [H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>] (μL)</b>	<b>Tipo de NTC</b>	<b>Presença de (BTOA)</b>	<b>Presença de (DT)</b>
<b>Pt/BTOA/NTC-DT-1</b>	2,2	375	s/ tratamento	X	X
<b>Pt/BTOA/NTC-1</b>	2,2	375	s/ tratamento	X	-
<b>Pt/BTOA/NTC-DT-2</b>	5,0	375	s/ tratamento	X	X
<b>Pt/BTOA/NTC-2</b>	5,0	375	s/ tratamento	X	-
<b>Pt/BTOA/NTC-DT-3</b>	2,2	750	s/ tratamento	X	X
<b>Pt/BTOA/NTC-3</b>	2,2	750	s/ tratamento	X	-
<b>Pt/NTC-DT</b>	2,2	375	s/ tratamento	-	X
<b>Pt/NTC</b>	2,2	375	s/ tratamento	-	-
<b>Pt/NTC-DT-1</b>	5,0	750	s/ tratamento	-	X
<b>Pt/NTC-1</b>	5,0	750	s/ tratamento	-	-
<b>Pt/NTCcom</b>	5,0	750	comercial s/ trat	-	-
<b>Pt/NTCtrat</b>	5,0	750	tratado	-	-
<b>Pt/NTCtrat1</b>	5,0	375	tratado	-	-
<b>Pt/NTCtrat2</b>	5,0	180	tratado	-	-
<b>Pt/NTCtrat3</b>	5,0	90	tratado	-	-
<b>Pt/BTOA/NTCtrat3</b>	5,0	90	tratado	X	-
<b>Pt/NTCtrat4</b>	5,0	50	tratado	-	-
<b>Pt/NTCcomtrat3</b>	5,0	90	comercial trat.	-	-



### **3.6 Caracterização das amostras**

#### **3.6.1 Difractometria de raios X**

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), operando com voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, fenda divergente 1,0 mm, fenda de coleta 0,2 mm, velocidade de varredura de  $0,2^\circ \text{ min}^{-1}$  em  $2\theta$  e acumulação para leitura a cada  $0,02^\circ (2\theta)$ . As amostras foram medidas através da compactação do pó no porta-amostra e todas as medidas foram realizadas em modo *step*.

#### **3.6.2 Espectroscopia Raman**

As medidas de espectroscopia Raman foram efetuadas em um aparelho Renishaw, com laser de Ar ( $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ ) e He-Ne ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) de resolução espacial de  $1,0 \text{ }\mu\text{m}$ . Os espectros foram obtidos das amostras na forma de pó e filmes depositados sobre quartzo que variaram de 5 a 10 varreduras com tempo de acumulação de 20 s na região de  $200 \text{ a } 3500 \text{ cm}^{-1}$ . Deconvolução das bandas dos espectros foi realizada utilizando-se o programa Origin 7.5 e 8.0 através de *fitting multi-peaks* Lorentziano em diferentes regiões espectrais.

#### **3.6.3 Espectroscopia UV-Vis**

Os espectros UV-Vis foram coletados em um equipamento Shimadzu UV-2450, na faixa espectral de 190 a 800 nm, utilizando-se soluções diluídas das amostras e filmes depositados sobre quartzo.

#### **3.6.4 Análise termogravimétrica (TGA)**

As análises termogravimétricas foram obtidas em um equipamento SDT Q 600 (TA Instruments), utilizando-se ar sintético com fluxo de  $100 \text{ mL.min}^{-1}$  com

taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $1000^{\circ}\text{C}$  com amostra acondicionada em cadinho de alumina na forma de pó.

### **3.6.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no equipamento JEOL JEM 1200, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR com voltagem de 120 kV. As amostras foram preparadas adicionando-se, com auxílio de uma micropipeta, uma gota da dispersão dos nanocompósitos em etanol, sobre grades de cobre recobertas com filme fino de carbono.

### **3.6.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Imagens de microscopia eletrônica de varredura por efeito de campo induzido (MEV-FEG) foram realizadas em um equipamento Tescan, utilizando uma potência de 5 kV. Para estas análises, as amostras sólidas foram depositadas sobre um substrato de silício.

### **3.6.7 Voltametria cíclica (VC)**

As medidas de voltametria cíclica foram obtidas em potenciostato/galvanostato AUTOLAB (PGSTAT 128N) conectado a um microcomputador controlado pelo programa GPES. As medidas eletroquímicas foram realizadas numa faixa de potencial entre  $-0,2$  e  $1,0$  V para o metanol e  $-0,2$  e  $1,4$  V para o etanol (vs Ag/AgCl). A célula utilizada é composta de três eletrodos: como referência o eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl,  $3\text{ mol L}^{-1}$  de KCl), fio de platina como contra-eletrodo e carbono vítreo modificado com dispersão do nanocompósito como eletrodo de trabalho. A preparação deste eletrodo foi realizada com a dispersão de 1 mg de amostra em 113  $\mu\text{L}$  de isopropanol, 113  $\mu\text{L}$  de água destilada e 12  $\mu\text{L}$  de solução 0,5% de Nafion, em banho de ultrassom por 20 minutos. Em seguida 8,4  $\mu\text{g}$  ou 25,2  $\mu\text{g}$  do compósito

foi transferido com auxílio de uma micropipeta para a superfície de um eletrodo de carbono vítreo com 3 mm de diâmetro e evaporada até formar um filme.

A área superficial ativa dos eletrodos de carbono vítreo e carbono vítreo modificado com NTCs foi estimada por voltametria cíclica (segundo ciclo), através do coeficiente angular obtido na presença de 20 mmol L<sup>-1</sup> de Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> em 0,2 mol L<sup>-1</sup> de KCl vs Ag/AgCl com velocidades de varredura entre 2 e 10 mV s<sup>-1</sup> com a utilização da equação de Randles-Sevcik. Os valores calculados foram, 4,1×10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup> para o carbono vítreo, 6,4 × 10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup> para **NTC** e 5,2 × 10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup> para **NTCtrat**, valores estes comparáveis com a literatura.<sup>[124-128]</sup>

Como eletrólito suporte nas medidas de oxidação dos alcoóis, utilizou-se 40 mL de uma solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e na determinação de cafeína 0,1 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Inicialmente o eletrodo foi pré-tratado realizando-se 50 ciclos de varredura a uma velocidade de 200 mV s<sup>-1</sup> para estabilização da corrente. Dois tipos de medidas foram realizadas: a primeira com variação de velocidade entre 10 e 100 mV s<sup>-1</sup>, e a segunda com adição de metanol ou etanol com a concentração variando entre 0,5 e 5,0 mol L<sup>-1</sup>.

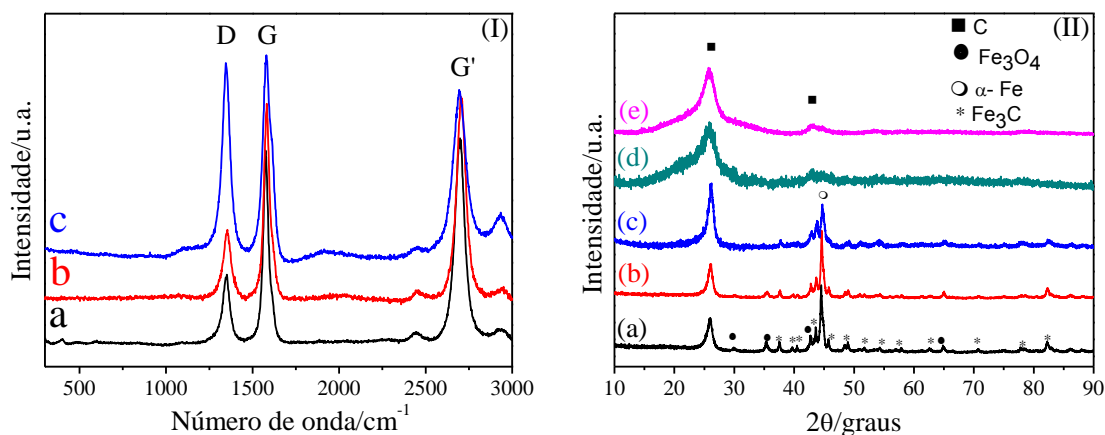
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização dos NTCs

Os espectros Raman de materiais carbonáceos com hibridação  $sp^2$  possuem três bandas características. A primeira aparece em aproximadamente  $1350\text{ cm}^{-1}$  e é denominada de banda D. Esta banda surge devido à desordem estrutural da amostra e está relacionada à quebra da regra de seleção em razão de defeitos estruturais, ou a partículas de tamanhos reduzidos. Outra banda, denominada G, aparece por volta de  $1580\text{ cm}^{-1}$  e é atribuída a estiramento  $C=C$  em materiais de carbono com hibridação  $sp^2$ . A posição e a intensidade dessa banda estão relacionadas ao grau de grafitação da amostra. Com o aumento do grau de grafitação a mesma se estreita e se desloca para menores números de onda. A partir da deconvolução destas bandas se obtém a relação  $I_D/I_G$ , que indica o grau de desordem da amostra. Quanto maior esta relação, maior a desordem estrutural.<sup>[129]</sup> A última banda, conhecida como 2D (ou G') aparece próxima de  $2700\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda está relacionada à organização estrutural no plano bidimensional de materiais grafíticos.<sup>[69]</sup> A Figura 12 (I) apresenta as medidas de espectroscopia Raman ( $\lambda = 514,5\text{ nm}$ ) das amostras de **NTC**, **NTCtrat** e **NTCcom**, onde se observam as três bandas características dos NTCs. A relação entre as bandas D e G calculadas foi de 0,52 para **NTC**, 0,46 para **NTCtrat**, e 1,06 para o **NTCcom**.

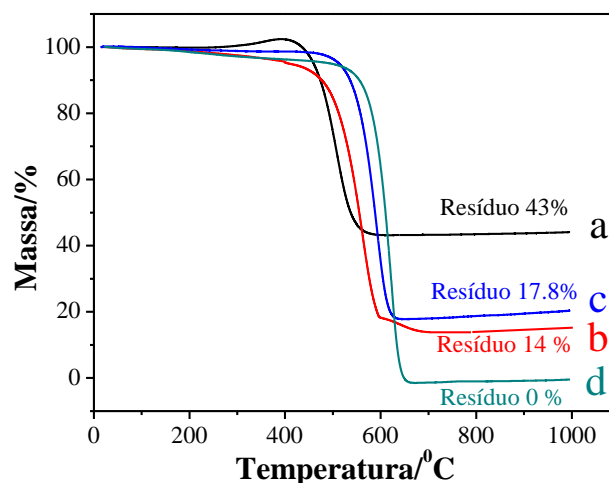
Medidas de DRX na Figura 12 (II) mostram que os nanotubos de carbono por sua natureza intrínseca apresentam os padrões de difração semelhantes ao grafite, caracterizados por um pico (002) em aproximadamente  $2\theta = 26^\circ$ .<sup>[130-131]</sup> Notam-se ainda picos relativos à  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{C}$ , presentes na amostra, resultantes da decomposição do ferroceno.<sup>[121, 123]</sup> A Figura II mostra que o processo de ultrassonificação em tolueno (Figura 12-IIb) não provocou alterações estruturais na amostra dos nanotubos. No entanto, com tratamento ácido (Figura 12-IIc), percebe-se a ausência de alguns picos relativos às espécies de ferro que foram removidas, e a permanência de outros picos, possivelmente espécies de ferro localizadas nas cavidades internas dos NTCs. No caso, do NTC comercial

tratado (Figura 12-IId, e 12-Ile) aparecem somente os picos referentes ao nanotubo de carbono.



**Figura 12.** (I) Espectros Raman das amostras (a) **NTC**; (b) **NTCtrat** e (c) **NTCcom**; (II) difratogramas de raios X das amostras de (a) **NTC**; (b) **NTC**ultrassonificados com tolueno; (c) **NTCtrat**; (d) **NTCtrat** e (e) **NTCcomtrat**.

A análise termogravimétrica dos NTCs permite verificar a presença das diferentes formas de carbono na amostra, através da análise da temperatura em que os eventos de perda de massa ocorrem. Sabe-se que cada estrutura de carbono queima em uma determinada faixa de temperatura, por exemplo, 400 a 450°C para NTCs com defeitos e de 590 a 650°C para MWNTCs. A Figura 13 mostra as curvas de TGA coletadas em atmosfera de ar sintético, dos NTC não tratado, tratado, comercial e comercial tratado.



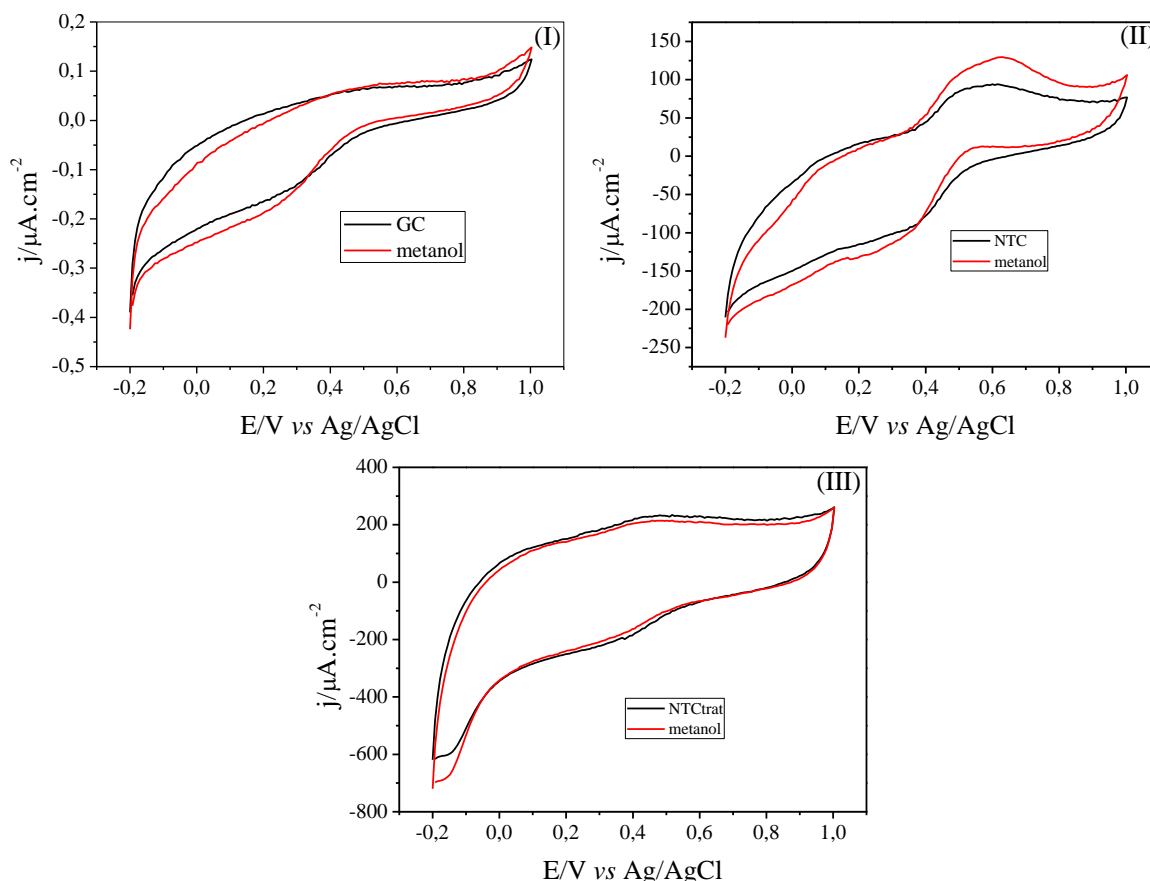
**Figura 13.** Análise termogravimétrica dos (a) **NTCs**, (b) **NTCtrat**, (c) **NTCcom** e (d) **NTCcomtrat**.

Pode-se observar uma significativa perda de massa em  $T > 400^\circ\text{C}$ , relativa à oxidação do carbono a  $\text{CO}_2$ . Para o **NTC** antes de ser tratado (13a) nota-se no início do processo um aumento de massa atribuída à formação de óxido de ferro. Diferenças no início da decomposição das amostras estão relacionadas às porcentagens de funcionalização da superfície das diferentes amostras, e pode ser atribuídas à decomposição de grupos carboxílicos ligados à parede gráfica. Quando se compara as temperaturas de oxidação dos NTCs, nota-se que as amostras tratadas têm o máximo de temperatura de decomposição superior ao NTCs sem tratamento. Os NTCs se decompõem em  $444^\circ\text{C}$ , os NTCs submetidos ao tratamento ácido em aproximadamente  $560^\circ\text{C}$  e os NTCcom em  $552^\circ\text{C}$  (e após o tratamento ácido em  $574^\circ\text{C}$ ). Este aumento na temperatura com o tratamento se deve a remoção de outras formas de carbono que são mais instáveis.<sup>[132]</sup> Avaliando a porcentagem de resíduos (produto da oxidação das espécies de ferro) remanescentes da análise termogravimétrica, a remoção de compostos metálicos pelo tratamento ácido, indicado por DRX, foi confirmada por TGA, pela significativa diminuição dos resíduos (de 43% nos NTCs para 14% após o tratamento ácido). Para o NTC comercial o resíduo foi de aproximadamente 18% (espécies de ferro) e 0% após o tratamento. Os percentuais de Pt nos nanocompósitos, que serão apresentados na sequência, foram calculados a partir dos resíduos das amostras descontando-se o percentual de Fe que foram determinados previamente a partir da curva termogravimétrica de NTCs.

Medidas de voltametria cíclica (VC) foram realizadas com o eletrodo de carbono vítreo sem modificação e modificado com NTC sem tratamento ácido e NTC com tratamento ácido com o objetivo de comparar com as medidas de VC realizadas com os nanocompósitos. Os resultados destas medidas são mostrados na Figura 14. Para todos os eletrodos sem e com a modificação com a amostra, foram realizados 50 ciclos de varredura a  $200\text{ mV.s}^{-1}$  entre  $-0.2$  e  $1.0\text{ V}$  para estabilização da corrente.

A Figura 14 (I) apresenta os voltamogramas das medidas realizadas com carbono vítreo em  $0,5\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e na presença de  $1,0\text{ mol L}^{-1}$  de metanol. Nota-se nos voltamogramas, perfil voltamétrico semelhante em ambos os casos, sem a presença de picos que pudessem ser relacionados à oxidação do metanol.

A Figura 14 (II) mostra as medidas de voltametria cíclica com eletrodos de trabalho contendo amostras de nanotubos de carbono sem tratamento ácido. Os resultados mostram que o NTC apresenta um comportamento capacitivo de dupla camada típico, com um par redox de picos largos entre 0,2 e 0,4 V atribuídos à oxidação/redução de grupos funcionais COOH, -OH e -C=O da superfície e espécies de ferro.<sup>[3, 133-134]</sup>



**Figura 14.** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos modificados com 25,2  $\mu$  das amostras (I) **GC**; (II) **NTC**; (III) **NTCtrat** em 0.5 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 1,0 mol L<sup>-1</sup> de metanol com velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup> vs Ag/AgCl.

Quando se realiza a medida com adição de metanol, nota-se a presença de um pico em cerca de 0,64 V para varredura no sentido direto, atribuído à oxidação do metanol com densidade de corrente de 130  $\mu\text{A cm}^{-2}$ , e outro pouco intenso em 0,55 V no sentido reverso, atribuído à oxidação das espécies intermediárias formadas durante a varredura direta. Este comportamento foi atribuído a presença do ferro na amostra que provavelmente atua na oxidação do

metanol, possivelmente com a oxidação do ferro por um processo eletroquímico e, na sequência a oxidação do metanol por este ferro oxidado através de um processo químico. Foram também realizadas medidas de voltametria cíclica dos NTCs com tratamento ácido que são mostradas na Figura 14(III). Nota-se que os NTCs não apresentaram resposta frente à oxidação de metanol, diferentemente dos NTCs sem tratamento. Esta diferença foi atribuída à menor quantidade e disponibilidade das espécies de Fe nestas amostras tratadas, em comparação com as amostras de NTCs sem tratamento ácido.

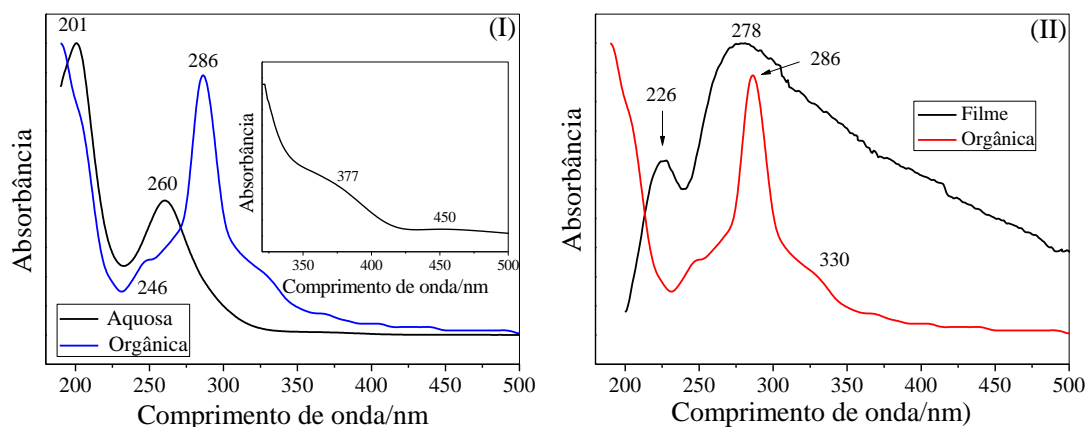
#### 4.2 Caracterizações dos nanocompósitos.

As amostras dos nanocompósitos foram sintetizadas de acordo com a metodologia desenvolvida por Castro, *et al.*<sup>[26]</sup> para a formação das nanopartículas de platina acrescentando NTCs durante a síntese das mesmas. Inicialmente o objetivo era produzir nanocompósitos com os NTCs e as nanopartículas de platina passivadas com dodecanotiol, aliando as propriedades dos NTCs com a ótima atividade catalítica da platina e, desta forma, produzir um material com grande área superficial e menor quantidade de platina, para produzir eletrodos utilizados na oxidação de alcoóis e aplicação como sensor. No intuito de comparar, também se produziu um nanocompósito sem passivação. No entanto, durante os procedimentos experimentais, notou-se que não era necessária a utilização do agente transferidor de fase (BTOA), pois os próprios NTCs dispersos no meio desempenhavam esta função. Sendo assim, novos nanocompósitos sem a presença deste agente foram produzidos. Os nanocompósitos sintetizados foram caracterizados por medidas de difratometria de raios X (DRX), Espectroscopia Raman e ultravioleta visível (UV-Vis), microscopia eletrônica de transmissão (MET), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TG) e voltametria cíclica.

Durante os procedimentos de síntese e caracterização dos nanocompósitos notou-se a possibilidade de sintetizar os mesmos sem a presença do agente transferidor de fase (BTOA). Sabe-se que durante a síntese das nanopartículas de platina ocorre a transferência do hexacloroplatinato de platina ( $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ) para a fase orgânica e após esta transferência é que ocorre a



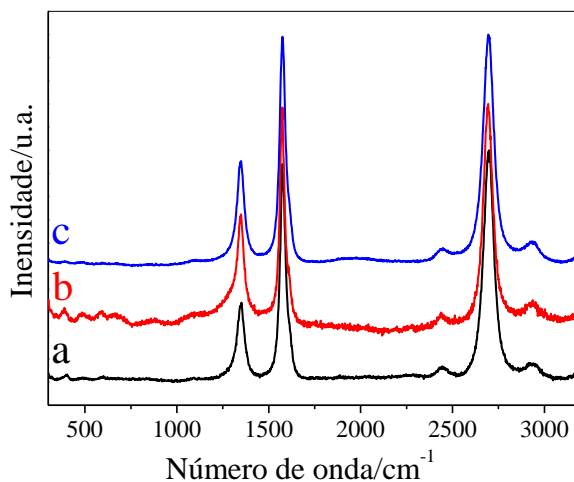
redução da platina com o boridreto de sódio. Portanto, se realizou um estudo para compreender o mecanismo de síntese e determinar se as espécies de platina são transferidas para a fase orgânica antes ou após a redução. Para avaliar este como ocorre este processo, realizou-se uma síntese sem a presença do BTOA nas proporções de 2,2 mg de NTC e 375  $\mu\text{L}$  de solução precursora de  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  sem adição do agente redutor ( $\text{NaBH}_4$ ). A reação permaneceu sob agitação durante três horas, ao fim do qual se pode perceber que a platina permaneceu na fase aquosa na forma de  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , pela coloração laranja característica da mesma. Pode-se também notar que além das fases aquosa e orgânica (tolueno), há a formação de um filme na interface de ambas. O filme foi retirado sobre um substrato de quartzo e as duas fases foram separadas. Os três sistemas (filme, fase aquosa e fase orgânica) foram caracterizados inicialmente por medidas de espectroscopia UV-Vis. A Figura 15 mostra o resultado destas medidas. O espectro UV-Vis da solução aquosa utilizada neste trabalho, ilustrado na Figura 15I, mostra a presença de duas bandas intensas centradas em 201 nm e 260 nm relacionadas à transferência de carga do tipo ligante-metal no  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ .<sup>[21]</sup> Estas são bandas permitidas por Laporte e correspondem às transições eletrônicas do estado fundamental  $^1A_{1g}$  para o estado  $^1T_{1u}$ .<sup>[135-137]</sup> A banda em 260 envolve a transição de um orbital com caráter  $\pi$  e em 201 de caráter  $\sigma$  do cloreto. Duas outras bandas de menor intensidade centradas em 377 e 450 nm (inserção), se referem a transições do tipo d-d. A banda em 377 nm é uma transição permitida por spin referente à transição  $^1A_{1g}$  para  $^1T_{1g}$  e a banda em 450 nm, proibida por spin, referente à transição  $^1A_{1g}$  para  $^3T_{2g}$ .



**Figura 15.** Espectros de UV-Vis, (I) das fases **aquosa** e **orgânica** (inserção, bandas centradas em 377 e 450 nm, se referem a transições do tipo d-d); (II) **filme** e **fase orgânica**.

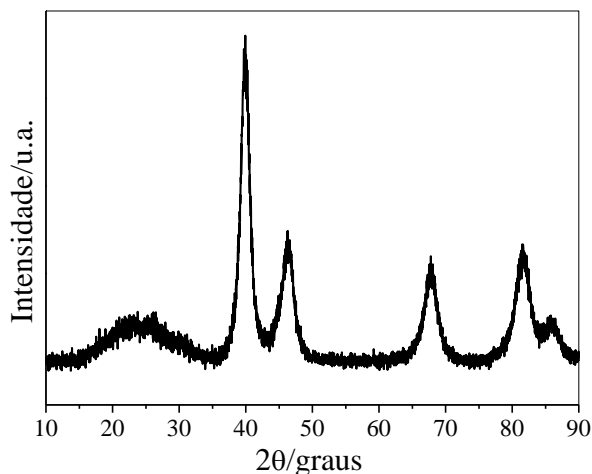
Também se nota na Figura (15I) no espectro da fase orgânica a presença de duas bandas centradas em 286 nm (atribuída à transição  $\pi-\pi^*$  do NTC) e em 246 nm, atribuída a transições em outras formas de carbono.<sup>[138-139]</sup> Na Figura 15II, além do espectro da fase orgânica temos também a medida realizada para o filme onde se percebem as bandas centradas em 278 e 226 nm características do NTC e outras formas de carbono, no entanto, deslocadas para menores comprimentos de onda devido à interação com a fase orgânica e a presença de Pt.

Após a realização das medidas, a fase aquosa e orgânica foram novamente misturadas e então adicionado boridreto, e pode-se perceber a imediata redução da Pt com transferência para a fase orgânica e formação do nanocompósito, pela brusca mudança de coloração alaranjada da solução precursora. Estes resultados indicam que a transferência de fase ocorre após a redução do  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  e consecutiva formação da platina metálica ou seja, que a redução ocorre ainda na fase aquosa (uma vez que não foram detectadas espécies de platina na fase orgânica antes da redução, como acontece quando se utiliza BTOA), e que é a platina metálica que interage com os NTCs na interface água/tolueno, para formar os nanocompósitos. As fases foram separadas e a orgânica foi tratada conforme o procedimento de síntese desenvolvido na formação dos nanocompósitos anteriores. A Figura 16 mostra os espectros Raman dos NTC, do filme retirado da interface e depositado sobre quartzo e também do compósito formado. Nota-se nesta Figura a presença das bandas D, G e G', características dos NTCs.



**Figura 16.** Espectros Raman do (a) **NTC**, (b) **filme** e (c) **nanocompósito**.

Para confirmar a formação do nanocompósito também foram realizadas medidas de DRX, que são mostradas na Figura 17.



**Figura 17.** Medida de DRX do **nanocompósito** sem BTOA sintetizado durante a caracterização.

A análise da Figura 17 mostra os picos característicos da Pt (cfc) em aproximadamente  $2\theta = 40^\circ$ ,  $46^\circ$ ,  $67^\circ$ ,  $81^\circ$  e  $86^\circ$  que são associados respectivamente aos planos (111), (200), (220), (311) e (222). Essas medidas, juntamente com as de UV-Vis e Raman, confirmam a incorporação da Pt no NTC e consequentemente a formação do nanocompósito.

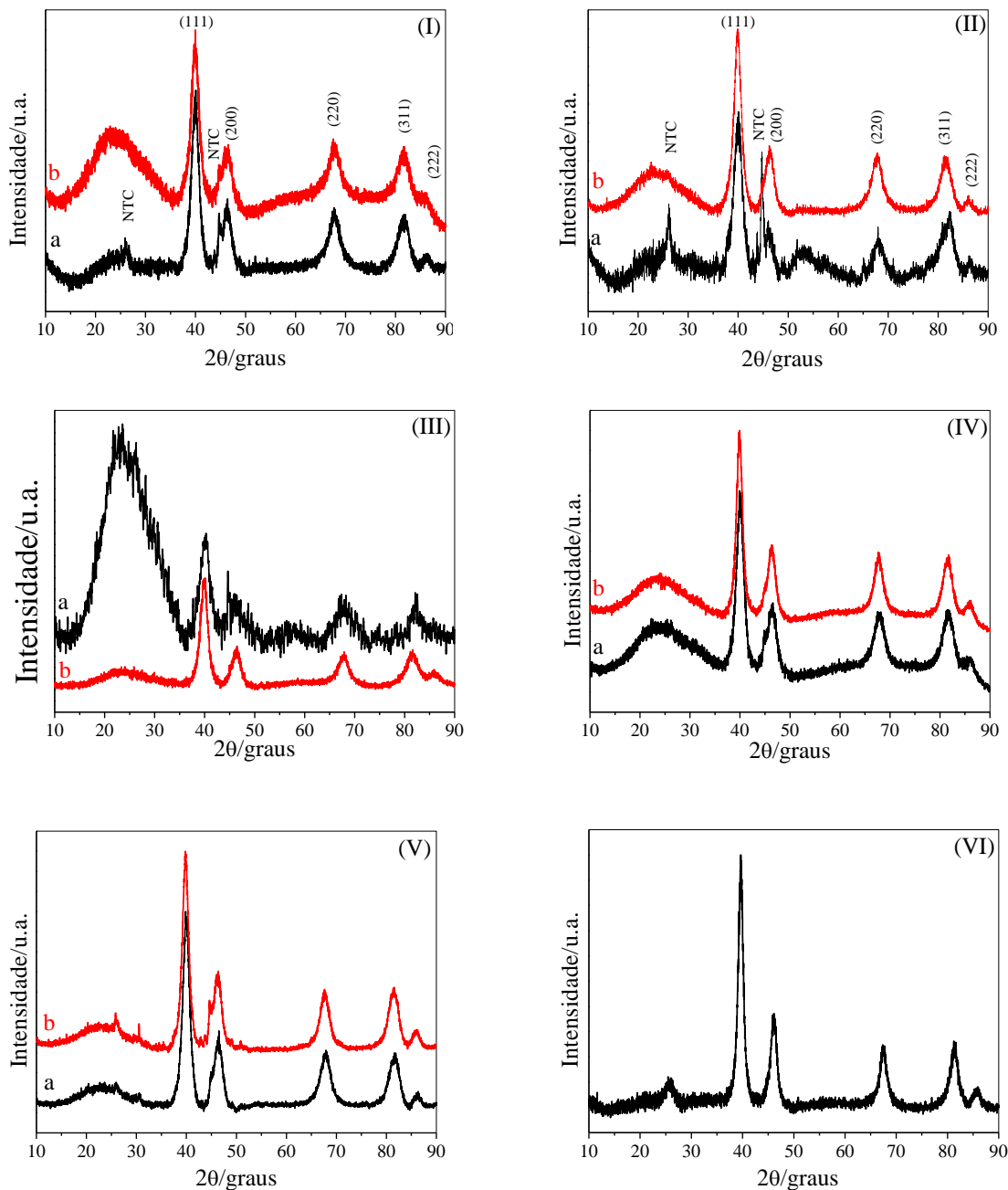
Resultados similares foram obtidos com NTCs submetidos a tratamento ácido.

#### 4.2.1 Caracterização por difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X dos nanocompósitos obtidos a partir dos NTCs sem tratamento ácido são mostrados na Figura 18.

Pode-se notar, em todas as amostras, os picos característicos da platina, além de picos característicos de NTCs e das espécies de ferro que são mais evidentes em algumas amostras.<sup>[140-141]</sup> Sabe-se que quanto maior a largura à meia altura dos picos no difratograma de raios X, menor o tamanho do cristalito.

Como pode ser visto na Figura 18 a largura dos picos é um forte indicativo do tamanho reduzido dos mesmos. [26]

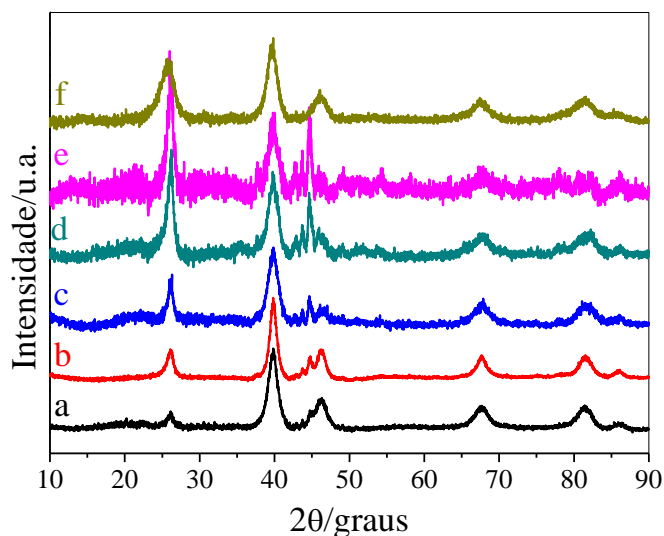


**Figura 18.** Difratogramas de raios X das amostras (I) (a) **Pt/BTOA/NTC-DT-1** e (b) **Pt/BTOA/NTC-1**; (II) (a) **Pt/BTOA/NTC/DT-2** e (b) **Pt/BTOA/NTC-2** ; (III) (a) **Pt/BTOA/NTC/DT-3** e (b) **Pt/BTOA/NTC-3**; (IV) (a) **Pt/NTC-DT** e (b) **Pt/NTC**; (V) (a) **Pt/NTC-DT-1** e (b) **Pt/NTC-1** e (VI) **Pt/NTCcom**.

Com base no pico (111) da platina e com o emprego da equação de Scherrer, calculou-se o tamanho médio dos cristalitos de platina, e os valores são

mostrados na Tabela 3. Efetuou-se também o cálculo relacionando à intensidade relativa dos picos (200) e (111), tomando-se como base o padrão de platina *bulk* onde o plano (200) corresponde a 46% da intensidade do pico (111).<sup>[142]</sup>

Os difratogramas dos nanocompósitos **Pt/NTCtrat**, **Pt/NTCtrat1**, **Pt/NTCtrat2**, **Pt/NTCtrat3**, **Pt/NTCtrat4** e **Pt/NTCcomtrat3** obtidos com os NTCs tratados com ácidos, são apresentados na Figura 19.



**Figura 19.** Difratogramas de raios X dos nanocompósitos (a) **Pt/NTCtrat**; (b) **Pt/NTCtrat1**; (c) **Pt/NTCtrat2** (d) **Pt/NTCtrat3**; (e) **Pt/NTCtrat4**, (f) **Pt/NTCcomtrat3** formadas “*in situ*”.

A Figura 19 também mostra os picos característicos da platina cfc nestes nanocompósitos, além de picos característicos de NTCs e espécies de ferro que são mais evidentes nas amostras com menor volume da solução precursora de Pt.<sup>[140-141]</sup> Nota-se também, como esperado, uma mudança na relação de intensidade entre os picos da Pt e os do NTC e espécies de ferro, pois a medida que diminuiu a quantidade de platina a intensidade relativa dos picos referentes à mesma também diminuiram, e consequentemente obteve-se um aumento nos picos relativos ao NTC e ao Fe. Também se calculou o tamanho médio dos cristalitos e o número total de átomos com o número de átomos na superfície de cada amostra. Os cálculos desta relação mostram um crescimento preferencial das NPs no sentido da orientação dos planos (111) em relação aos planos (200).

Os resultados dos valores dos tamanhos médios dos cristalitos e relação entre os planos (200) e (111) da Pt são sumarizados na Tabela 3.

Um dado importante para sistemas nanoparticulados é a estimativa do número de átomos presentes em cada partícula, além da porcentagem desses átomos na superfície. Pode-se estimar o número total de átomos por nanopartículas levando-se em conta os parâmetros da rede cristalina.

Pelos difratograma de raios X das amostras sabe-se que o empacotamento de átomos nas NPs é cúbico de face centrada, onde a constante da célula unitária ( $a_0$ ) é 3,933 Å e  $d$  é o diâmetro da partícula. Considerando todas as partículas com formato esférico e diâmetros iguais, o número total de átomos de platina em cada nanopartícula pode ser calculado por: <sup>[36]</sup>

$$\langle N \rangle = \frac{4/3\pi(d/2)^3}{a_0^3/4} \quad (13)$$

E o número de átomos na superfície, calculado por:

$$\langle N_{\text{sup}} \rangle = \frac{4/3\pi(d/2)^3 - [(d - \sqrt{2} a_0)^3 / 2]}{a_0^3/4} \quad (14)$$

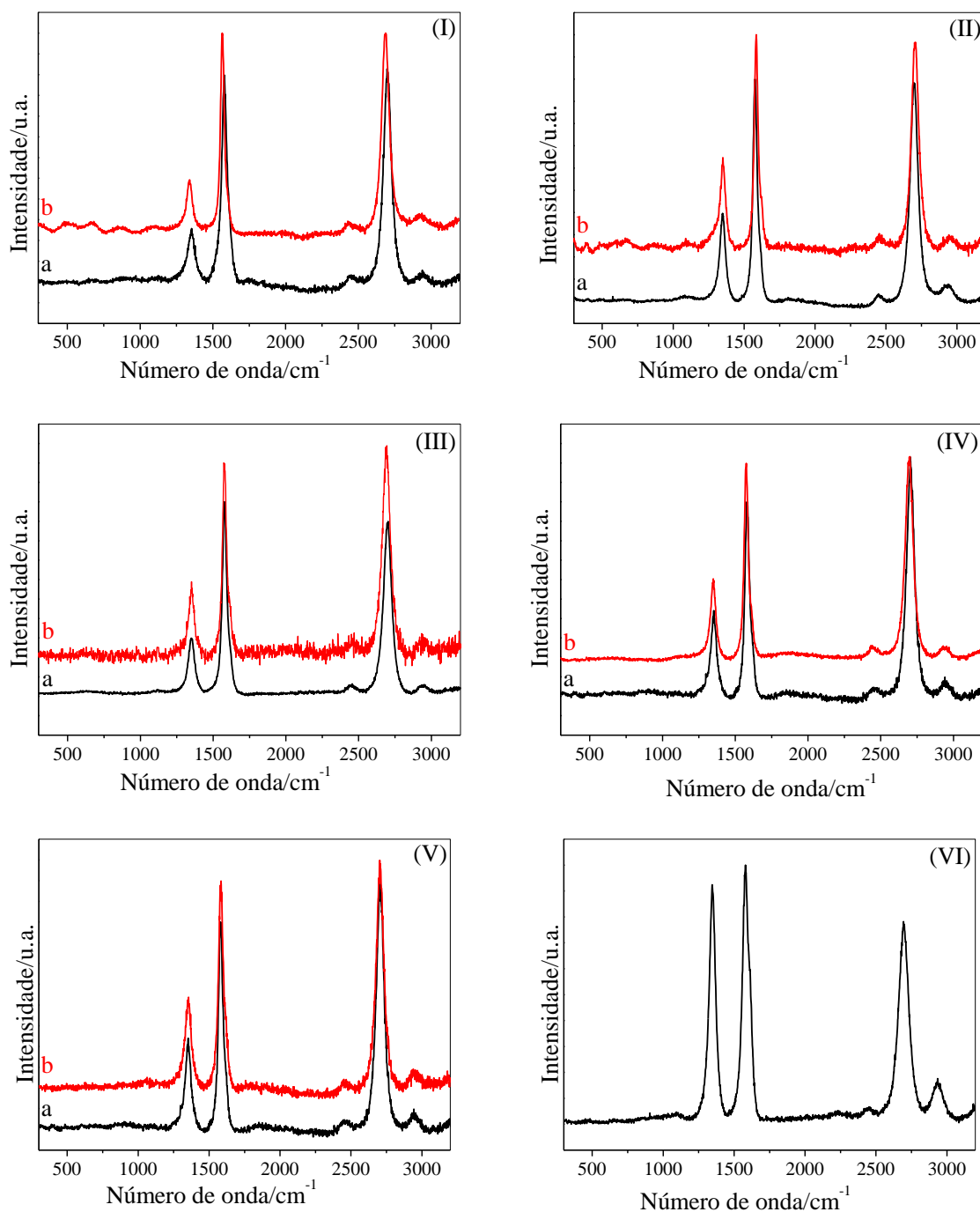
A Tabela 3 mostra os resultados dos valores encontrados para os nanocompósitos sintetizados. Os resultados determinados mostram que quanto menor o diâmetro da partícula, maior é o percentual de átomos na superfície da mesma e consequentemente maior área superficial (sítios ativos) disponíveis para catálise. A análise da Tabela 3 nos permite perceber de uma forma mais objetiva os valores de tamanhos médios e relação entre os planos evidenciando que as NPsPt nos nanocompósitos têm um crescimento preferencial no sentido da orientação dos planos (111). Quando se compara as amostras que foram sintetizadas com mesmos parâmetros, mas na presença ou ausência do passivante dodecanotiol, nota-se que as não passivadas apresentam diâmetros médios maiores. Nota-se ainda que com o aumento da massa de nanotubo de carbono e de volume de solução de platina ocorre também aumento de tamanho dos cristalitos, como pode ser visto na comparação entre **Pt/BTOA/NTC-DT-1** e **Pt/BTOA/NTC-DT-2**; **Pt/BTOA/NTC-1** e **Pt/BTOA/NTC-1**.

**Tabela 3.** Valores de diâmetro, razão (200/111) número de átomos por partículas, número de átomos situados na superfície das partículas e porcentagem desses átomos localizados na superfície das nanopartículas de platina dos nanocompósitos.

<b>Nanocompósitos</b>	<b>d (nm)</b>	<b>(200 / 111) × 100 (%)</b>	<b>&lt;N&gt;</b>	<b>&lt;N<sub>sup</sub>&gt;</b>	<b>%</b>
<b>Pt/BTOA/NTC-DT-1</b>	8,0	40	18.989	4.298	21,5
<b>Pt/BTOA/NTC-1</b>	9,0	33	26.818	5.574	20,7
<b>Pt/BTOA/NTC-DT-2</b>	8,0	40	18.989	4.298	21,5
<b>Pt/BTOA/NTC-2</b>	10,0	36	32.415	6.433	19,8
<b>Pt/BTOA/NTC-DT-3</b>	6,0	37	8.607	2.180	25,3
<b>Pt/BTOA/NTC-3</b>	9,0	36	26.818	5.574	20,7
<b>Pt/NTC-DT</b>	10,0	37	32.415	6.433	19,8
<b>Pt/NTC</b>	11,0	37	49.694	8.900	17,9
<b>Pt/NTC-DT-1</b>	10,0	38	32.415	6.433	19,8
<b>Pt/NTC-1</b>	11,0	38	49.694	8.900	17,9
<b>Pt/NTCcom</b>	13,0	41	73.933	12.064	16,3
<b>Pt/NTCtrat</b>	11,0	38	49.694	8.900	17,9
<b>Pt/NTCtrat1</b>	14,0	36	86.648	8.924	10,3
<b>Pt/NTCtrat2</b>	10,0	33	32.415	6.433	19,8
<b>Pt/NTCtrat3</b>	11,0	34	49.694	8.900	17,9
<b>Pt/NTCtrat4</b>	13,0	37	73.933	12.064	16,3
<b>Pt/NTCcomtrat3</b>	10,0	38	32.415	6.433	19,8

#### 4.1.2 Caracterização por Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman dos nanocompósitos sintetizados com NTCs sem tratamento ácido são apresentadas na Figura 20.

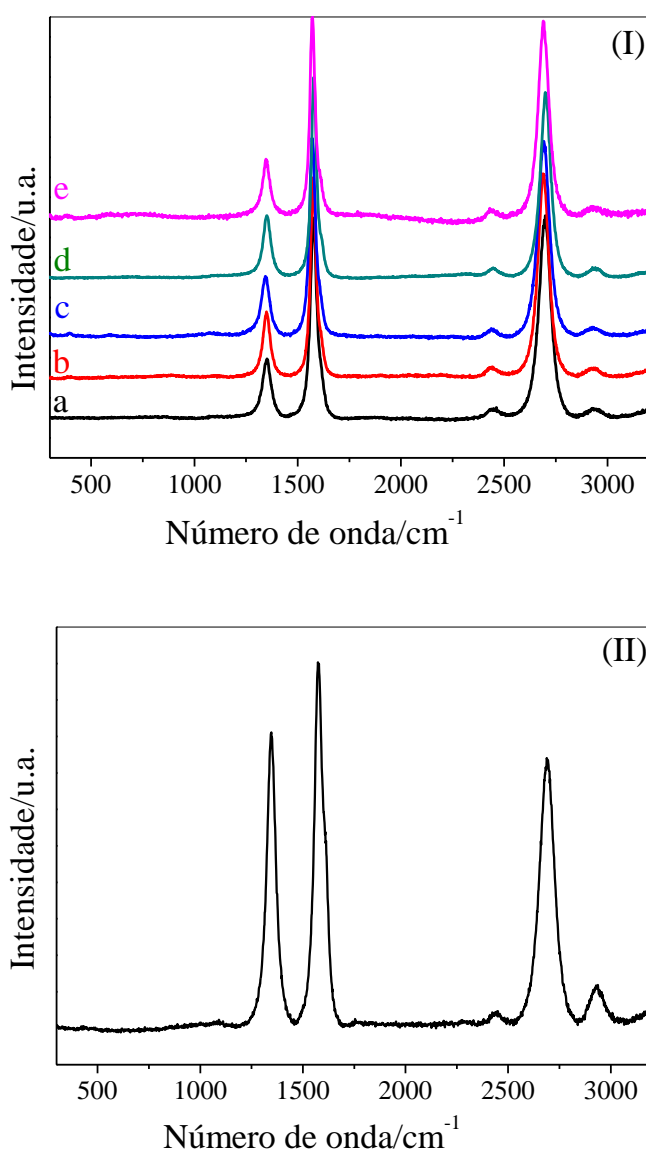


**Figura 20.** Espectros Raman dos nanocompósitos (I) (a) **Pt/BTOA/NTC-DT-1** e (b) **Pt/BTOA/NTC-1**; (II) (a) **Pt/BTOA/NTC/DT-2** e (b) **Pt/BTOA/NTC-2** ; (III) (a) **Pt/BTOA/NTC/DT-3** e (b) **Pt/BTOA/NTC-3**; (IV) (a) **Pt/NTC-DT** e (b) **Pt/NTC**; (V) (a) **Pt/NTC-DT-1** e (b) **Pt/NTC-1** e (VI) **Pt/NTCcom**.



Nestas imagens, observa-se a presença das bandas D e G, além da banda 2D (G') que confirmam a presença dos NTCs nos nanocompósitos. As relações  $I_D/I_G$  foram calculadas e os valores determinados foram aproximadamente iguais aos dos nanotubos de carbono e portanto não mostraram evidências que pudessem ser atribuídas à incorporação da Pt aos NTCs.

A Figura 21 apresenta as medidas de espectroscopia Raman dos nanocompósitos obtidos a partir dos NTCs tratados com ácido.

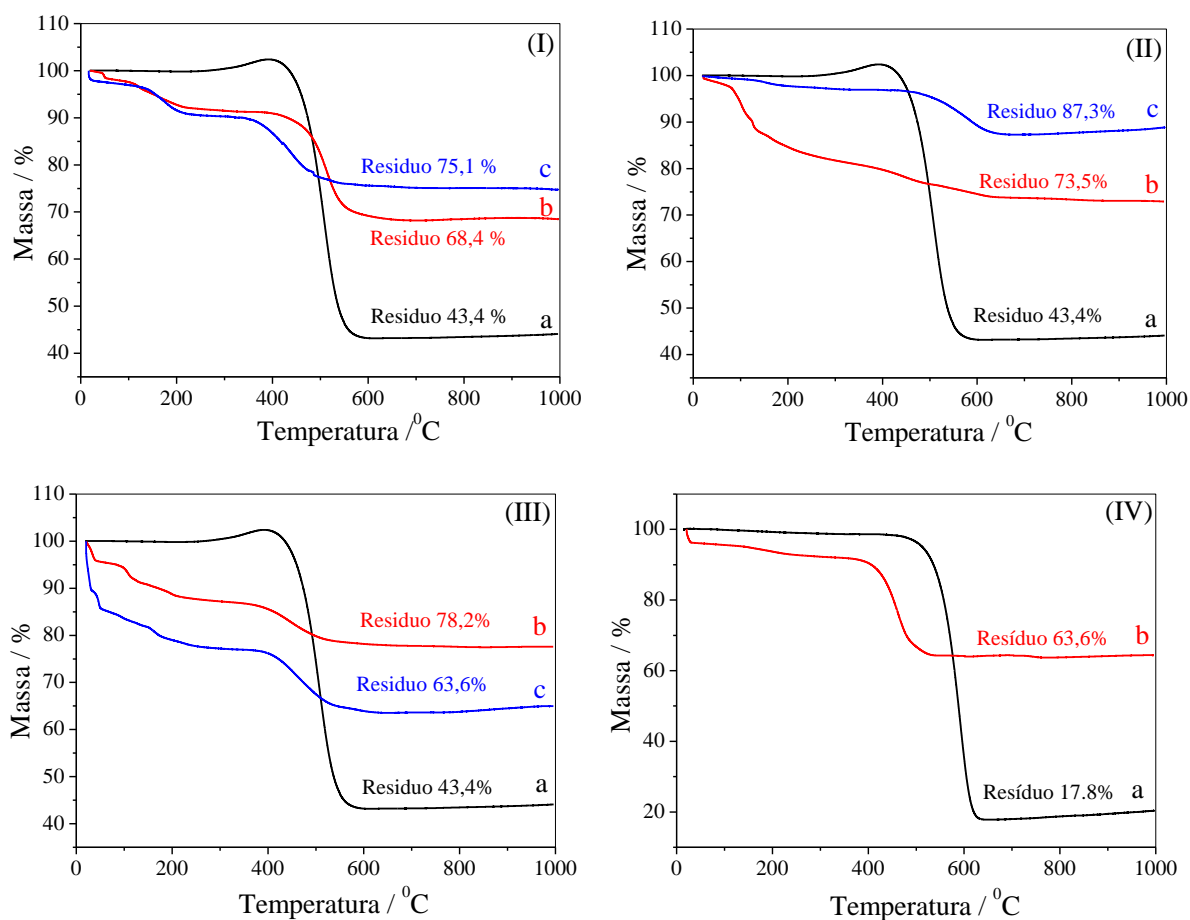


**Figura 21.** Espectros Raman dos nanocompósitos (I) (a) **Pt/NTCtrat**; (b) **Pt/NTCtrat1**; (c) **Pt/NTCtrat2**; (d) **Pt/NTCtrat3**; (e) **Pt/NTCtrat4** e (II) **Pt/NTCcomtrat3**.

Os espectros destes nanocompósitos produzidos com os NTCs tratados também mostram a presença das bandas D e G, além da banda G' que confirmam a presença dos NTCs nos mesmos. As relações entre as bandas D e G, também não sofreram alterações significativas (valores são muito próximos aos determinados para os nanotubos de carbono) devido à incorporação da platina. Os resultados mostram que a espectroscopia Raman confirma a presença dos nanotubos de carbono mas, não mostra evidências da platina nos nanocompósitos.

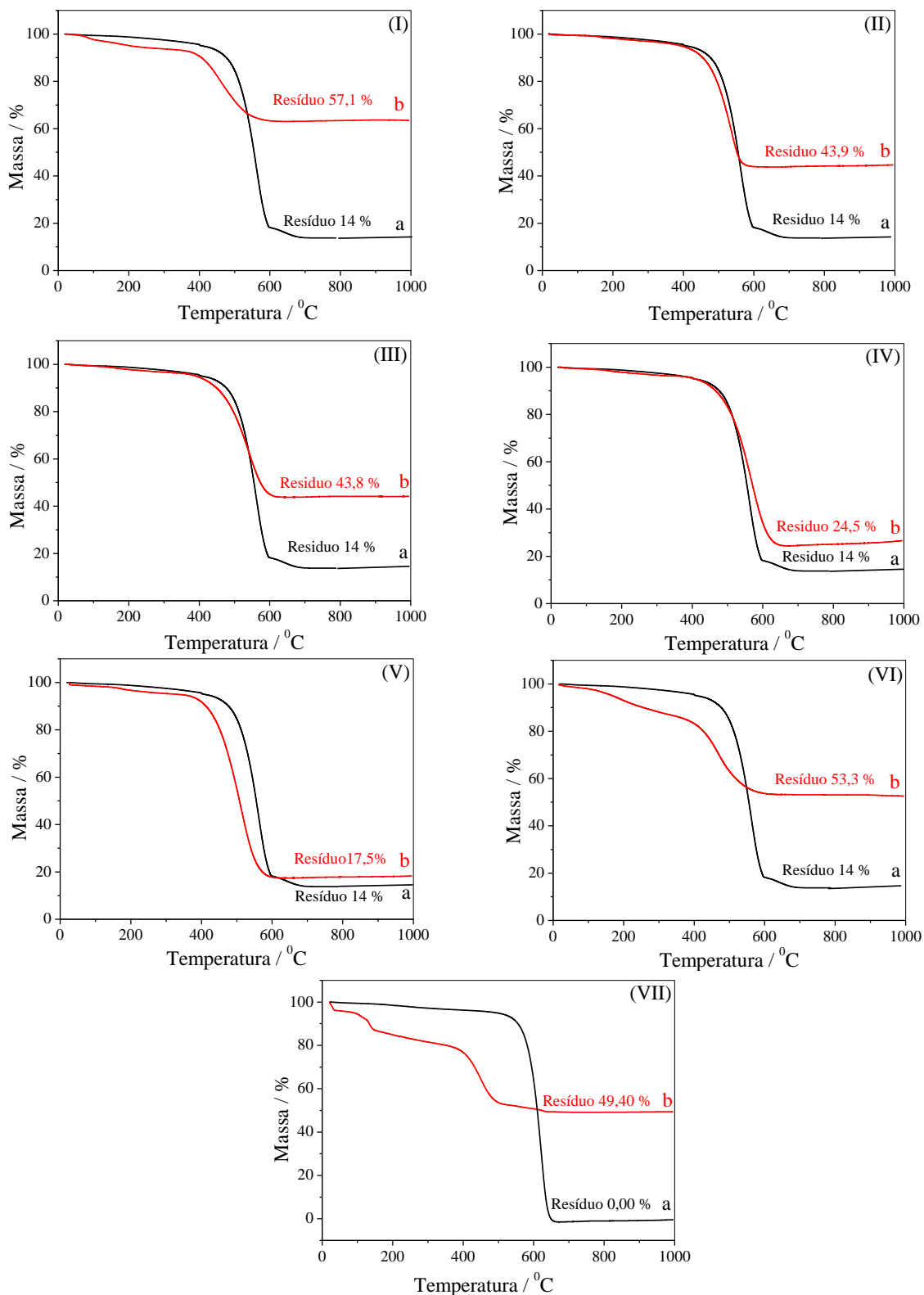
#### 4.1.3 Medidas termogravimétricas (TGA)

A Figura 22 mostra as curvas de TGA coletadas em atmosfera de ar sintético, de alguns nanocompósitos com NTC não tratado e NTC comercial.



**Figura 22.** Curvas termogravimétricas: (I) (a) NTC, (b) Pt/BTOA/NTC-DT-1 e (c) Pt/BTOA/NTC-1; (II) (a) NTC, (b) Pt/NTC-DT e (c) Pt/NTC; (III) (a) NTC, (b) Pt/NTC/DT-1 e (c) Pt/NTC-1; (IV) (a) NTCcom, (b) Pt/NTCcom.

Figura 23 mostra TGAs dos nanocompósitos dos NTCs tratados.



**Figura 23.** Curvas termogravimétricas: (I) (a) **NTCtrat**, (b) **Pt/NTCtrat**; (II) (a) **NTCtrat**, (b) **Pt/NTCtrat1**; (III) (a) **NTCtrat**, (b) **Pt/NTCtrat2**; (IV) (a) **NTCtrat**, (b) **Pt/NTCtrat3**; (V) (a) **NTCtrat**, (b) **Pt/NTCtrat4**; (VI) (a) **NTCtrat**, (b) **Pt/BTOA/NTCtrat3**; (VII) (a) **NTCtrat**, (b) **Pt/NTCcomtrat3**.

Pode-se notar que a oxidação dos NTCs nos nanocompósitos ocorre em temperaturas mais baixas que quando isolados. Este comportamento é atribuído à presença dos metais nas amostras. Sabe-se que a presença de defeitos e metais facilita a oxidação dos materiais de carbono.<sup>[143-145]</sup> Alguns dos resultados coletados destas análises encontram-se sumarizados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Resultados obtidos pela análise termogravimétrica de alguns nanocompósitos.

<b>Nanocompósitos</b>	<b>Resíduo (%)</b>	<b>Fe (%)</b>	<b>Pt (m/%)</b>
<b>Pt/BTOA/NTC-DT-1</b>	68,4	17,5	50,9
<b>Pt/BTOA/NTC-1</b>	75,1	11,7	63,4
<b>Pt/NTC-DT</b>	73,5	6,1	67,4
<b>Pt/NTC</b>	87,3	7,4	79,9
<b>Pt/NTC/DT-1</b>	78,2	6,7	71,5
<b>Pt/NTC-1</b>	63,6	10,3	53,3
<b>Pt/NTCcom</b>	63,6	6,3	57,3
<b>Pt/NTCtrat</b>	63,1	6,0	57,1
<b>Pt/NTCtrat1</b>	43,9	9,1	34,8
<b>Pt/NTCtrat2</b>	43,8	9,2	34,6
<b>Pt/NTCtrat3</b>	24,5	12,4	12,1
<b>Pt/NTCtrat4</b>	17,5	13,5	4,0
<b>Pt/NTCcomtrat3.</b>	49,40	0,00	49,4
<b>Pt/BTOA/NTCtrat3</b>	53,3	14,0	47,6

Inicialmente a interpretação dos dados apresentados nas Figuras 22 e 23 e Tabela 4 indica que para os nanocompósitos sem tratamento não se observa um padrão linear de respostas, pois nas amostras **Pt/BTOA/NTCDT-1**, **Pt/BTOA/NTC-1**, **Pt/NTC-DT** e **Pt/NTC-1** que foram sintetizadas nas mesmas

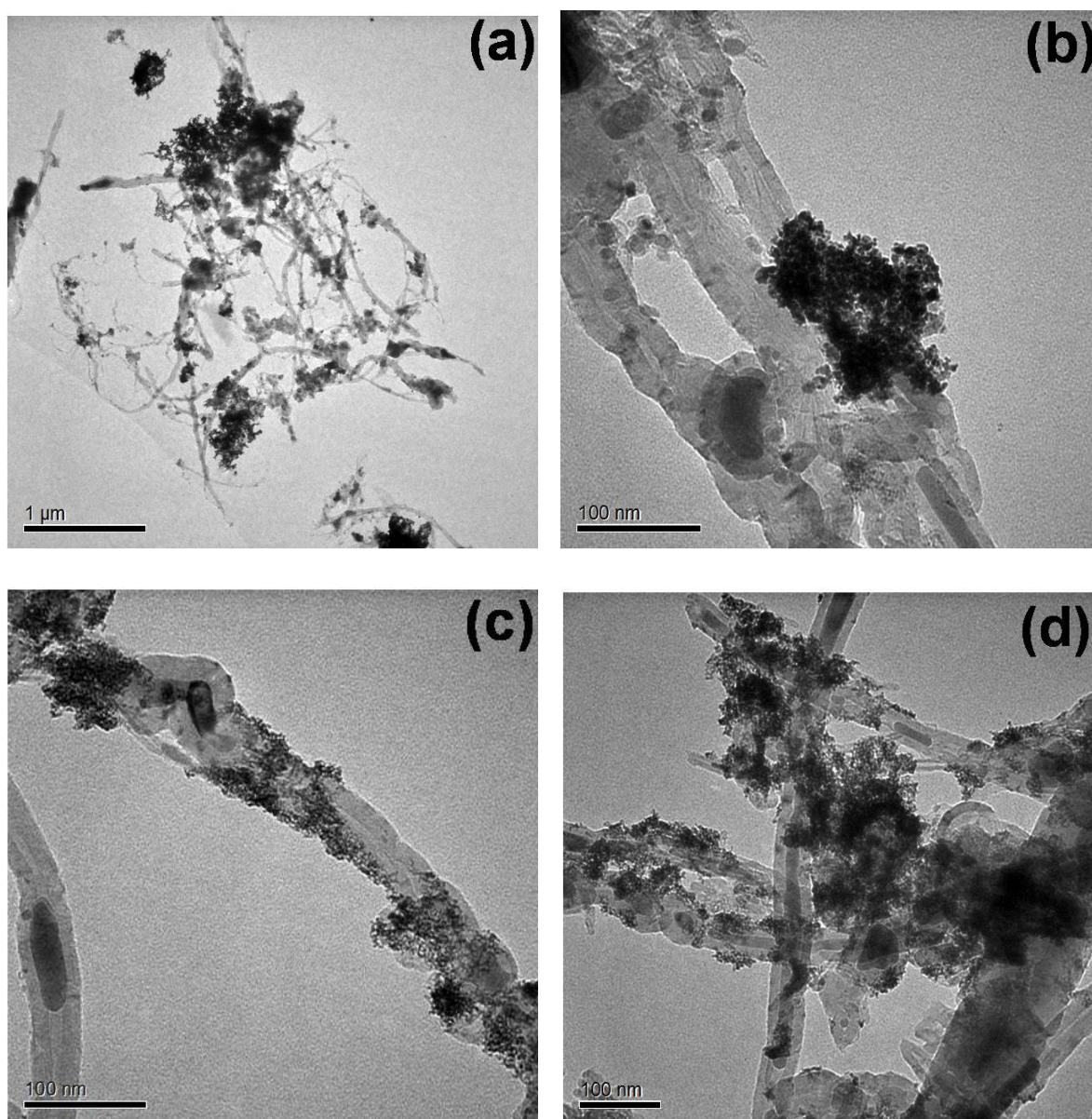
proporções de NTC e Pt, as porcentagens de resíduo, Fe e Pt não são iguais. Este comportamento é esperado, uma vez que apesar de partir inicialmente da mesma proporção  $\text{NTC}/[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , os caminhos de reação certamente são diferentes, levando à amostras diferentes. Além disso, trata-se de amostras contendo espécies diferentes (tiol, BTOA), que também se decompõe durante o processo de aquecimento. De uma forma geral, percebe-se que os nanocompósitos não passivados apresentam menor porcentagem de ferro e maior de platina, entretanto, nos nanocompósitos de **Pt/NTC/DT-1** e **Pt/NTC-1** ocorre o contrário. Já nos nanocompósitos de **Pt/NTC-1** e **Pt/NTCcom**, os valores são coerentes, pois os valores de resíduo e porcentagem de Pt são semelhantes e menor quantidade de Fe para o NTC comercial, conforme esperado. Nos nanocompósitos com tratamento ácido, ao contrário dos sintetizados com NTCs sem tratamento ácido, pode-se notar que o comportamento é coerente, pois a medida que diminuiu a quantidade de precursor de Pt na síntese das amostras, as mesmas mostraram um aumento residual de ferro e uma diminuição no percentual de platina.

#### 4.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica importante para qualquer sistema com escala reduzida de tamanho, pois permite a visualização direta do material. Esta técnica torna possível a determinação da morfologia, distribuição de tamanho das partículas, homogeneidade, forma e organização destes materiais.

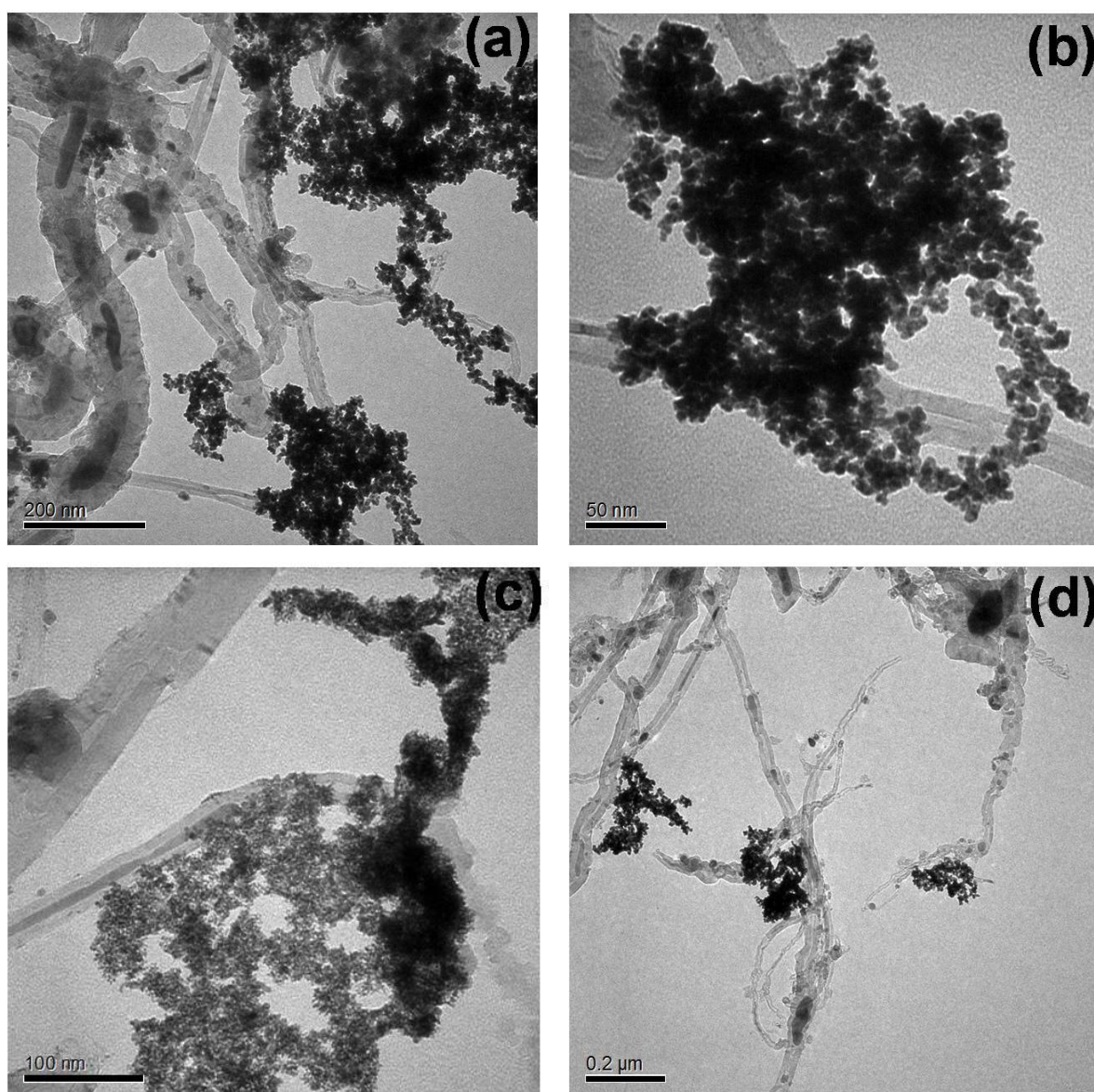
As Figuras 24, 25 e 26 apresentam as imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alguns nanocompósitos. Para estas medidas foram utilizadas amostras dos nanocompósitos **Pt/BTOA/NTC-DT-1**, **Pt/BTOA/NTC-1**, **Pt/NTC-DT**, **Pt/NTC**, **Pt/NTC-DT-1** e **Pt/NTC-1**, pois as mesmas contemplam todas as possibilidades de sínteses, como a presença de agente transferidor de fase (BTOA) e agente passivante (DT) e ausência de um ou ambos nos nanocompósitos, além das variações nas quantidades de NTC e Pt realizadas durante as sínteses.

As imagens apresentadas neste trabalho foram selecionadas entre as várias obtidas para cada amostra, sendo que estas foram escolhidas justamente por serem representativas do conjunto das que foram coletadas. De maneira comparativa pode-se notar que as imagens das mesmas revelam que as partículas se encontram na forma de aglomerados de Pt com uma distribuição heterogênea. Enquanto elas se encontram concentradas em algumas regiões do material, em outras pode-se perceber NTCs sem nenhuma partícula de Pt depositada sobre eles. Este comportamento ocorre devido à redução e aglomeração das nanopartículas antes de se estabilizarem nos NTCs.



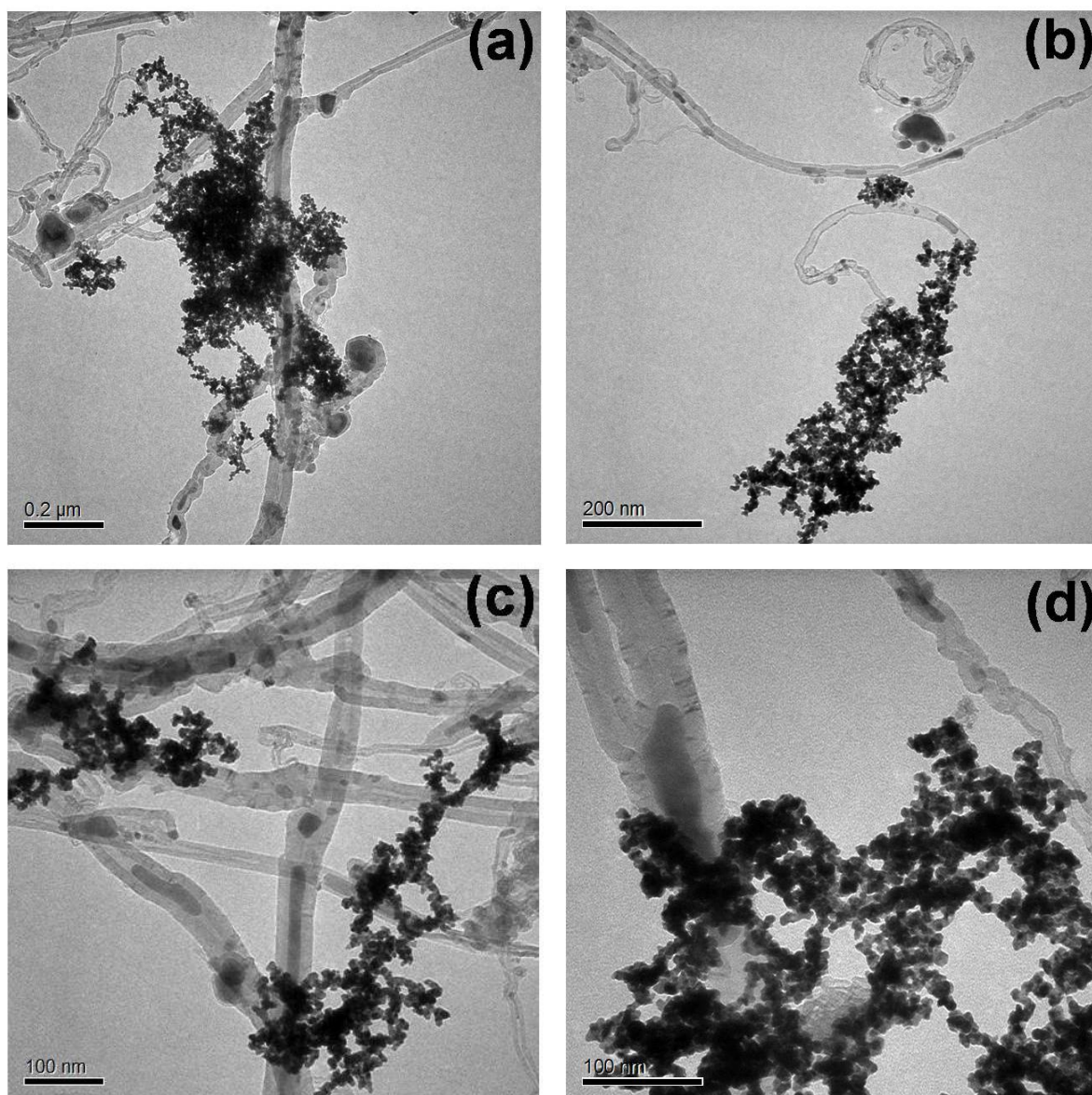
**Figura 24.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos (a e b) Pt/BTOA/NTC-DT-1; (c e d) Pt/BTOA/NTC-1.





**Figura 25.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos (a e b) **Pt/NTC-DT**; (c e d) **Pt/NTC**.

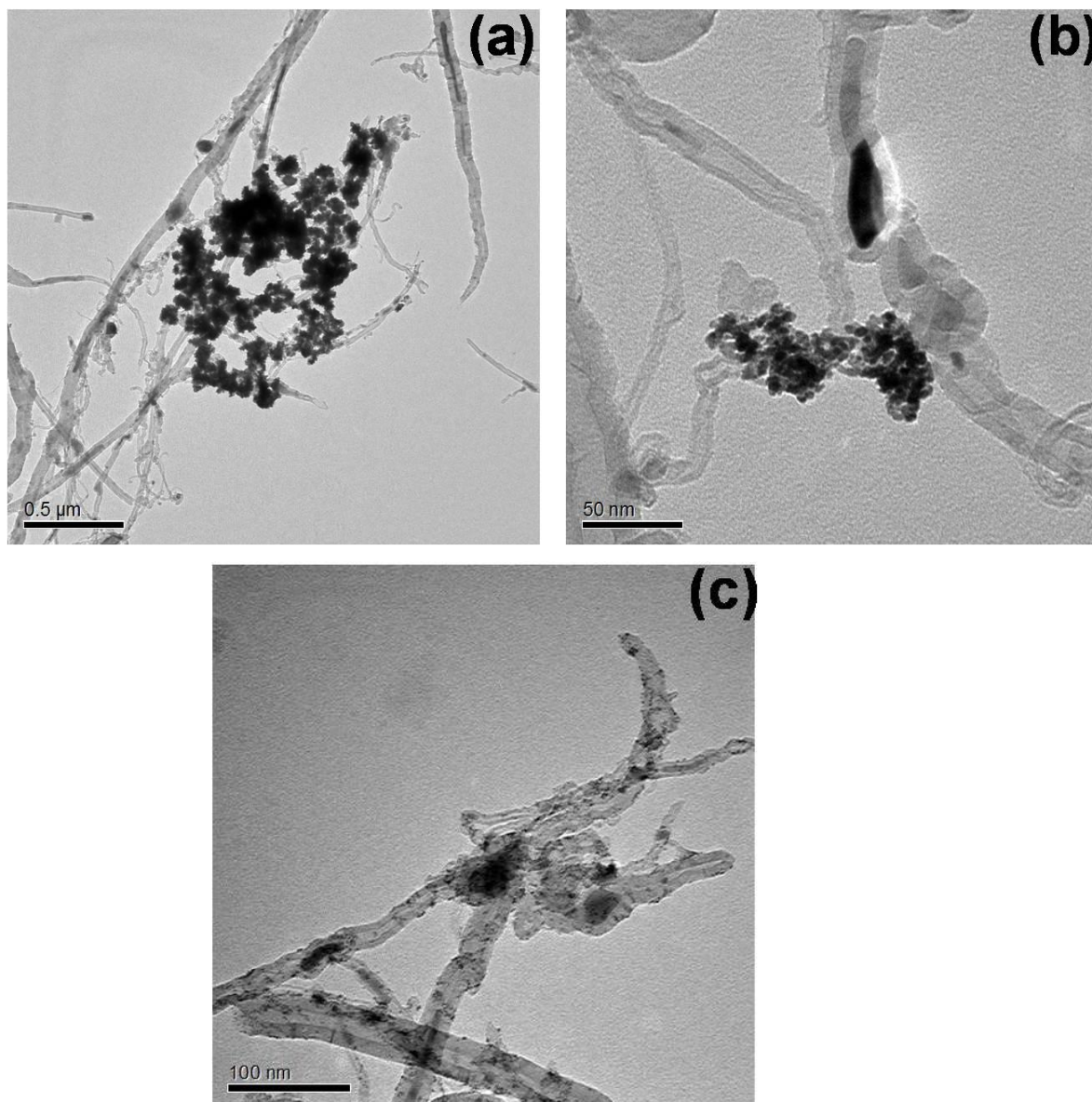
Em comparação com os demais nanocompósitos, as nanopartículas de platina na amostra do **Pt/NTC-1** (Figura 25 c e d), embora também estejam na forma de aglomerados, apresentam-se melhor distribuídas (mais homogêneas) ao longo da amostra. Em todos os nanocompósitos, devido à aglomeração, não foi possível determinar o tamanho das partículas e confrontá-las com os dados obtidos e calculados a partir dos difratogramas de raios X.



**Figura 26.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos (a e b) **Pt/NTC-DT-1**; (c e d) **Pt/NTC-1**.

As imagens de alguns dos nanocompósitos produzidos com NTCs tratados são mostradas na Figura 27. As amostras escolhidas para a realização das imagens foram, dentre um conjunto comparável, aquelas que apresentaram melhores respostas eletroquímicas (como será discutido a seguir): **Pt/NTC-1** e **Pt/NTCtrat** (preparadas nas mesmas condições, variando o tratamento dos nanotubos), **Pt/NTCtrat3** e **Pt/BTOA/NTCtra3**, para verificar o efeito da presença do agente de transferência de fase.



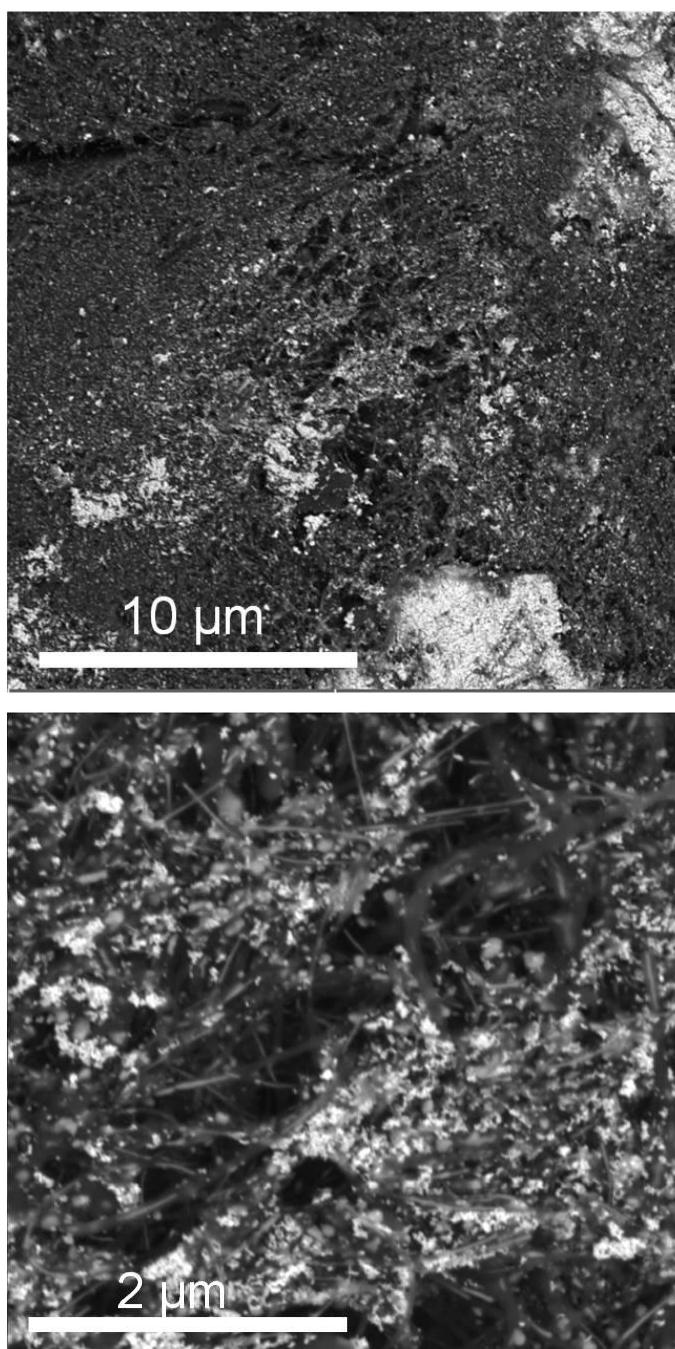


**Figura 27.** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos (a) **Pt/NTCtrat**; (b) **Pt/NTCtrat3**; (c) **Pt/BTOA/NTCtrat3**.

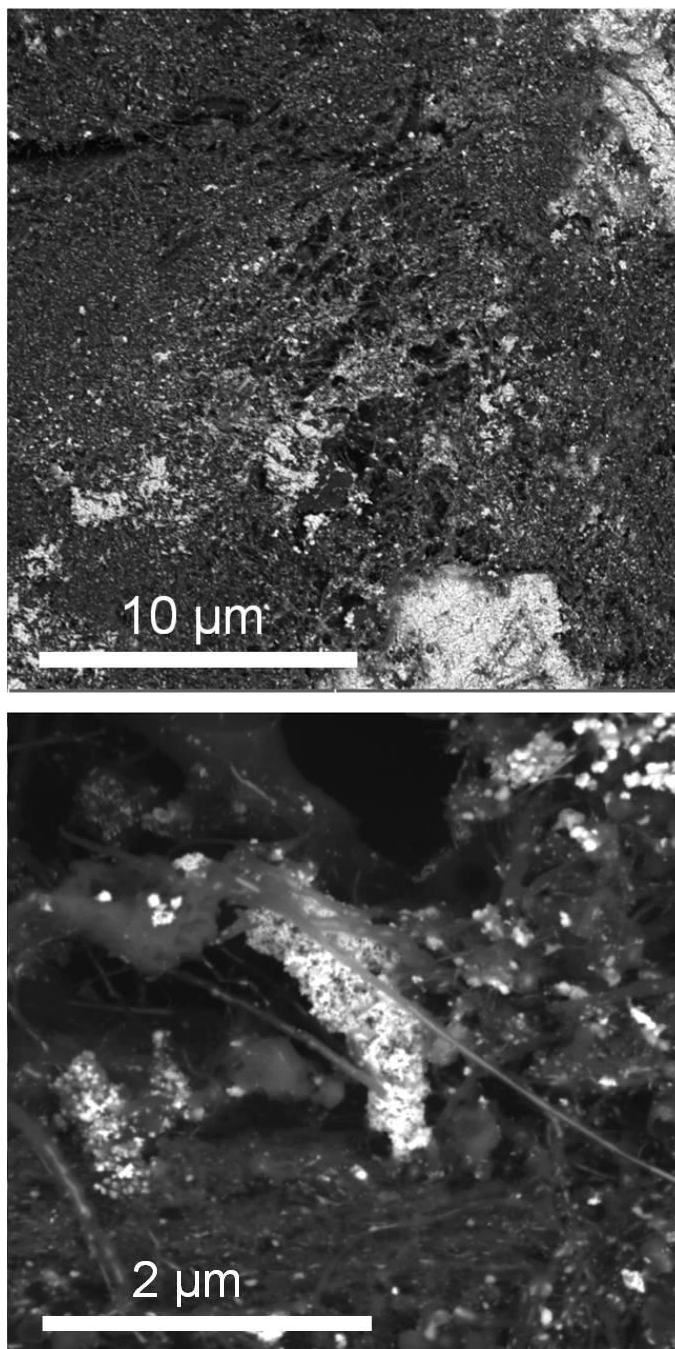
As imagens do nanocompósito **Pt/NTCtrat** assim como nos nanocompósitos com NTCs sem tratamento, mostram que as nanopartículas de platina estão aglomeradas e dispersas de forma heterogênea, ou seja, podem ser observados NTCs com aglomerados de Pt e ao mesmo tempo, NTCs sem nenhuma platina. O nanocompósito **Pt/NTCtrat3** apresenta as nanopartículas também aglomeradas, mas com tamanhos menores e melhor distribuídas ao longo da amostra. As imagens do nanocompósito **Pt/BTOA/NTCtrat3** mostram as partículas de platina de tamanhos bem menores e decorando os NTCs de forma mais homogênea.

#### 4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV obtidas dos nanocompósitos **Pt/NTC-1**, **Pt/NTCtrat** e **Pt/NTCtrat3** são mostradas nas Figuras 28, 29 e 30. Estes nanocompósitos foram escolhidos por serem representativos do conjunto sintetizado durante o trabalho desenvolvido. As imagens foram obtidas com detector de elétrons retroespalhados.



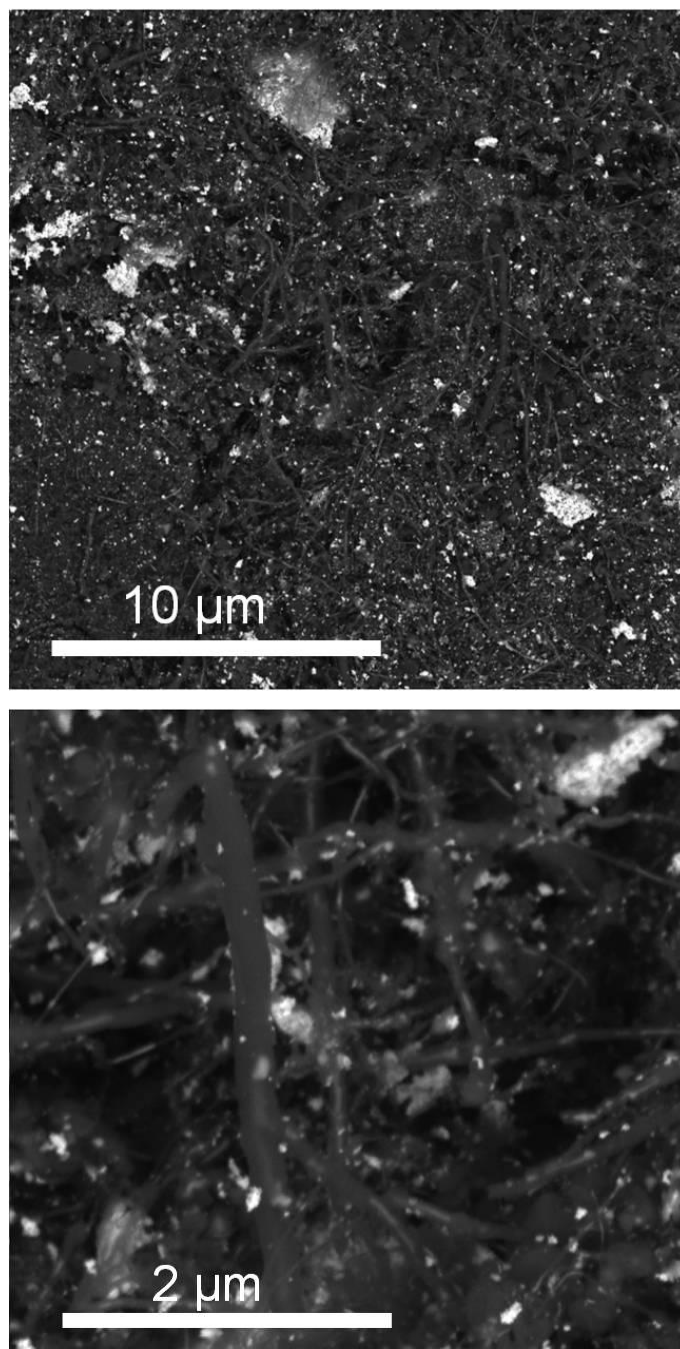
**Figura 28.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito **Pt/NTC-1** utilizando detector de elétrons retroespalhados.



**Figura 29.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito **Pt/NTCtrat** utilizando detector de elétrons retroespalhados.

As imagens complementam as imagens obtidas por MET, pois mostram a presença de aglomerados de partículas de platina sobre as paredes dos NTCs e também se pode notar que as partículas de platina estão mais concentradas em determinadas regiões do nanocompósito e ao mesmo tempo noutras regiões

notam-se nanotubos de carbono sem partículas de platina depositadas sobre eles.



**Figura 30.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito **Pt/NTCtrat3** utilizando detector de elétrons retroespalhados.

Para o nanocompósito **Pt/NTCtrat (Figura 29)** produzido com NTCs tratados nas mesmas condições do **Pt/NTC-1**, as imagens mostram que as

partículas estão formando aglomerados mais concentrados em certas regiões do mesmo e também NTCs descobertos (sem platina depositada sobre eles) em outras regiões. Importante lembrar que quantidade de platina determinada por medidas de TGA em ambos os casos, são muito próximas (53,3 % para **Pt/NTC-1** e 57,1 % para **Pt/NTCtrat**).

Para o nanocompósito **PtNTCtrat3** (Figura 30) as imagens mostram que os aglomerados são menores e estão melhor distribuídos ao longo da amostra. Deve-se lembrar que para este nanocompósito, as medidas de TGA mostraram 12,1 % de platina incorporada. Pode-se perceber, que as partículas de platina estão recobrando os NTCs, diferentemente dos outros nanocompósitos onde as mesmas estavam depositadas sobre os NTCs na forma de aglomerados maiores. Esta melhor distribuição da platina é importante, pois desta forma aumenta-se a área superficial das mesmas e com isso também se aumenta a área superficial ativa (sítios disponíveis) para a atividade catalítica.

#### 4.1.6 Medidas de voltametria cíclica na oxidação de alcoóis

Conforme já comentado, para todos os eletrodos foram realizados inicialmente 50 ciclos de varredura a  $200 \text{ mV.s}^{-1}$  entre  $-0,2$  e  $1,0 \text{ V}$  para estabilização da corrente. Os resultados para todas as amostras apresentam um mesmo padrão de comportamento, que será ilustrado e discutido em detalhe para o nanocompósito **Pt/NTC/DT-1**, devido ao grande número de nanocompósitos sintetizados durante o desenvolvimento do trabalho. Este nanocompósito foi produzido nas mesmas condições do **PtNTC-1** que apresentou os melhores resultados dentre os que foram sintetizados com o nanotubo de carbono sem tratamento ácido e que será discutido na sequência.

As medidas de voltametria cíclica realizadas para o eletrodo de carbono vítreo modificado com  $25,2 \text{ }\mu\text{g}$  (dispersão) do nanocompósito **Pt/NTC/DT-1** estão apresentadas na Figura 31. Observa-se neste caso na Figura 31a a variação na velocidade de varredura em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com perfil característico da Pt, apresentando a região de adsorção/dessorção de hidrogênio entre  $-0,15 \text{ V}$  e  $0,15 \text{ V}$ , com picos em  $-0,08 \text{ V}$  e  $0,04 \text{ V}$  no sentido direto de varredura atribuídos

para ligações fracas e fortes do hidrogênio com a platina,<sup>[146]</sup> bem como a região característica de formação do óxido de platina a partir de 0,5 V, e a de redução do mesmo em cerca de 0,56 V no sentido reverso de varredura.

A área ativa de um catalisador é a área superficial disponível para a reação eletroquímica, determinada nos nanocompósitos pela região de adsorção/dessorção de hidrogênio na velocidade de 50 mV.s<sup>-1</sup>, considerando que neste caso ocorre a adsorção de monocamada de hidrogênio sobre a platina de 210 μC.cm<sup>-2</sup>.<sup>[147]</sup> O cálculo da área ativa é efetuado através da seguinte relação:<sup>[11]</sup>

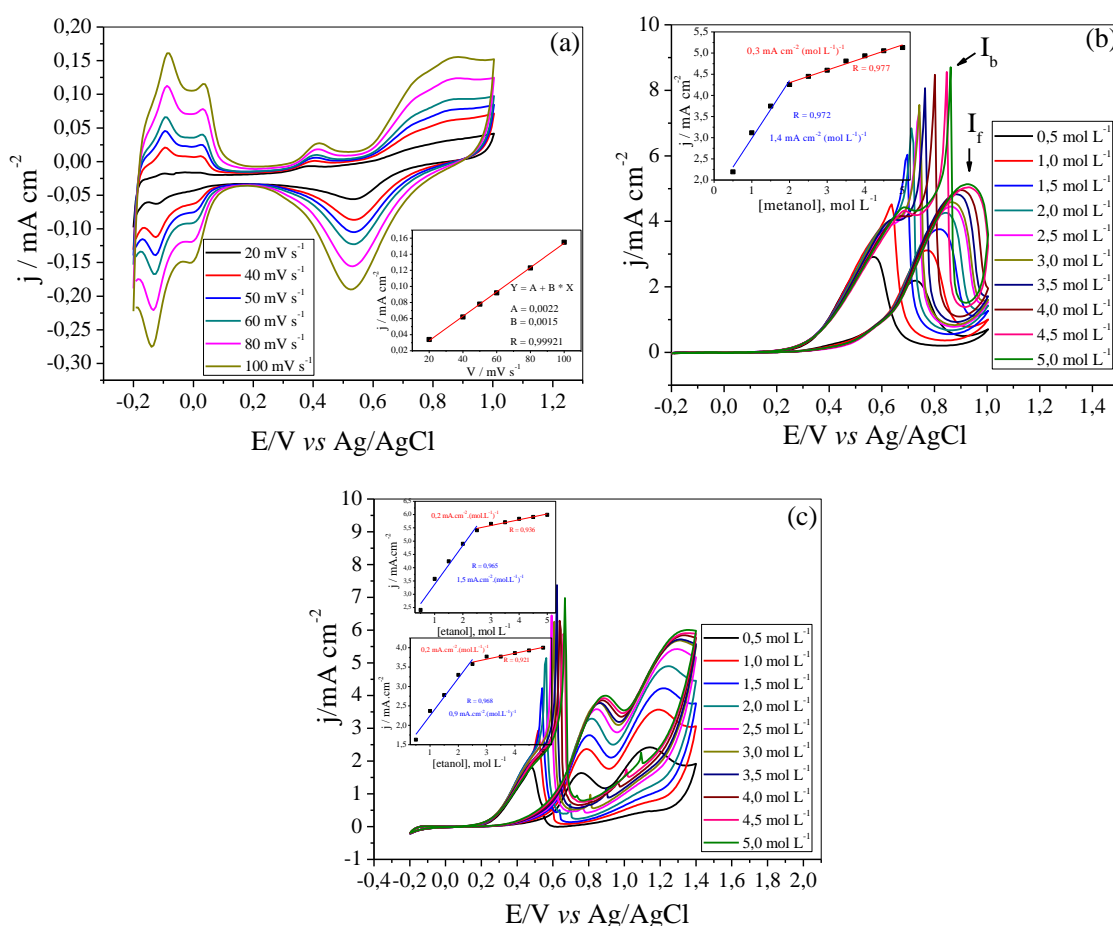
$$S = \frac{Q_{Pt-H} / \mu C}{210 \mu C / cm^2} \quad (13)$$

onde  $Q_{Pt-H}$  = é a carga, obtida pela integral de pico da região de adsorção e dessorção de hidrogênio.

Medidas de voltametria cíclica com variação de velocidade de varredura mostram um comportamento linear de densidade de corrente de pico na região de formação do óxido em função da velocidade de varredura direta (inserção, Figura 31a) com uma ótima correlação linear e valor de  $R = 0,99982$ , indicando portanto, um fenômeno de adsorção de espécies na superfície.

As medidas de oxidação de metanol com variação de concentração entre 0,5 e 5,0 mol L<sup>-1</sup> (Figura 31b) apresentam um perfil bem conhecido, com dois picos. O primeiro entre 0,6 e 0,9 V no sentido direto corresponde à adsorção e oxidação do metanol iniciando em torno de 0,3 V (“on set” potencial), tendo como consequência deste processo a formação das espécies intermediárias CO, HCOOH, HCOH e HCOOCH<sub>3</sub>. As espécies CO podem ser reabsorvidas e causar o envenenamento da superfície durante o processo<sup>[20]</sup>. Durante as medidas determinou-se a relação  $I_f/I_b$  de 0,68 na concentração 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Esta relação é o quociente entre corrente de pico no sentido direto e a corrente de pico no sentido reverso. quanto maior esta relação ( $I_f/I_b$ ) maior a tolerância do catalisador ao acúmulo e envenenamento por espécies carbonaceas, e consequentemente melhor oxidação do metanol para CO<sub>2</sub>.<sup>[2, 8]</sup> Este baixo valor na relação indica que a oxidação do metanol para CO<sub>2</sub> ocorre de maneira ineficiente, ou seja, embora ocorra à oxidação do metanol adsorvido na varredura direta, ocorre o acúmulo de resíduos carbonaceos na superfície do eletrodo (espécies intermediárias) que são

oxidadas no sentido reverso<sup>[2, 15]</sup>, com picos entre 0,8 e 0,3 V que se apresentam muito agudos, indicando uma cinética com velocidade elevada, e são atribuídos à oxidação destas espécies intermediárias formadas no primeiro processo.<sup>[15]</sup> A densidade de corrente para o pico de oxidação no sentido direto de varredura determinada na concentração de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de metanol é de 3,10 mA cm<sup>-2</sup>. Observa-se também maior sensibilidade nas concentrações menores (inserção) e menor nas concentrações maiores. Este comportamento foi atribuído à saturação dos sítios ativos da platina com o aumento da concentração do metanol, devido ao volume do mesmo que foi adicionado sucessivamente durante as medidas realizadas.



**Figura 31.** Voltamogramas cíclicos de eletrodos modificados com 25,2  $\mu$ g (dispersão) do nanocompósito **Pt/NTC/DT-1**, em 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico, (a) efeito da velocidade de varredura (inserção, densidade de corrente de pico na formação do óxido em função da velocidade de varredura); (b) em diferentes concentrações de metanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de metanol), (c) em diferentes concentrações de etanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de etanol) vs Ag/AgCl.

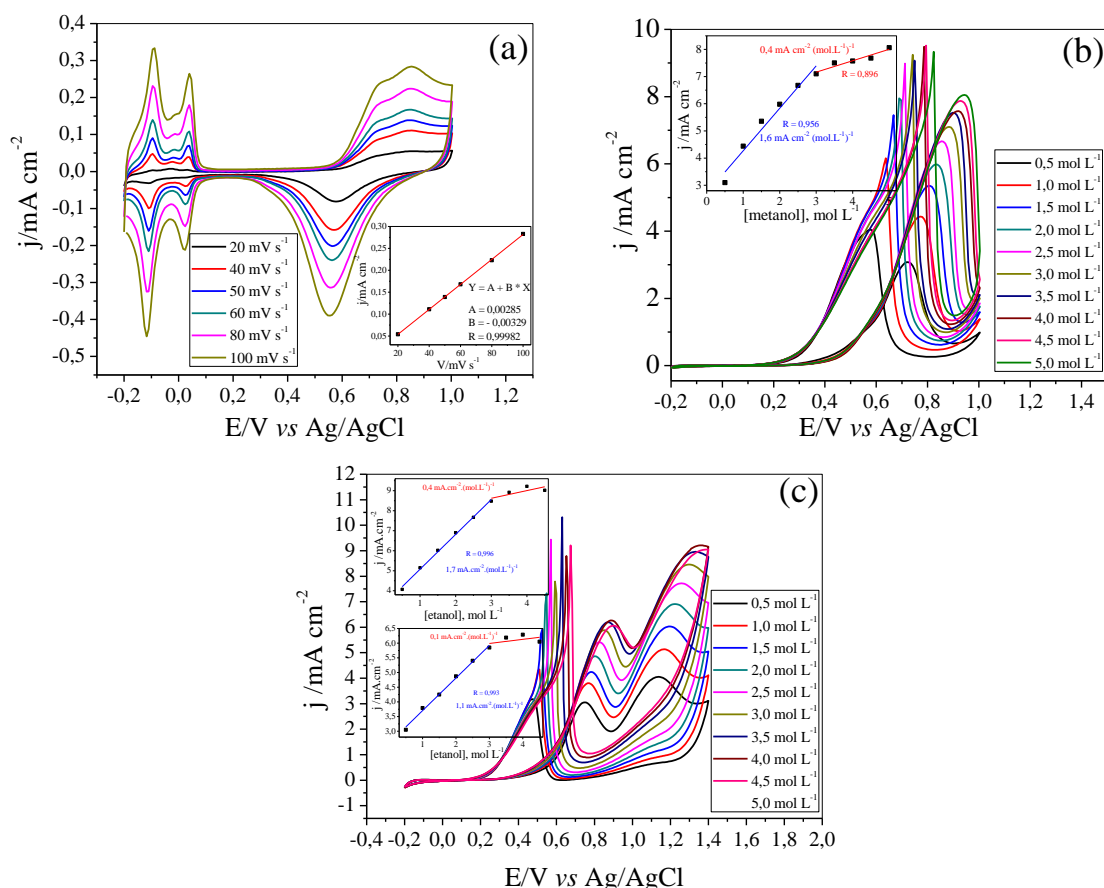


No caso da oxidação do etanol (Figura 31c), os voltamogramas mostram a existência de três picos. O primeiro, com valores variando entre 0,75 e 0,87 V no sentido direto de varredura nas concentrações entre 0,5 e 5,0 mol L<sup>-1</sup>, atribuído à adsorção de OH. A formação das espécies OH tem grande importância na formação de CO<sub>2</sub>, pela quebra das ligações C-C, via CO fortemente adsorvido na superfície da Pt e de outras espécies intermediárias fracamente ligadas; o segundo pico, também no sentido direto com valores variando entre 1,14 e 1,35 V, atribuído à formação de CO<sub>2</sub> e ácido acético (e em concentrações superiores a 0,2 mol L<sup>-1</sup> de etanol também há formação de aldeído acético). Já, o terceiro compreendido entre 0,64 e 0,51 V no sentido reverso é atribuído à oxidação dos intermediários.<sup>[4, 148]</sup> As densidades de corrente dos picos 1 e 2 no sentido direto da varredura são de 2,37 e 3,58 mA cm<sup>-2</sup>, valores baixos quando se compara com a literatura e assim como no caso do metanol, a sensibilidade é maior nas concentrações mais baixas.

Para o nanocompósito **Pt/NTC-1**, produzido nas mesmas condições do **Pt/NTC/DT-1**, no entanto sem passivação, as medidas voltamétricas são mostradas na Figura 32. Medidas com variação de velocidade mostram um comportamento linear determinado pela densidade de corrente na região de formação do óxido em função da velocidade de varredura (inserção, Figura 31a), com uma ótima correlação linear e valor de  $R = 0,99982$ , indicando também que ocorre um fenômeno de adsorção de espécies na superfície.

As medidas de oxidação de metanol com variação de concentração entre 0,5 e 5,0 mol L<sup>-1</sup> (Figura 32b) têm uma relação  $I_p/I_b$  de 0,71. Para este nanocompósito o início da oxidação também ocorre em torno de 0,3 V com densidade de corrente determinada na concentração de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de metanol de 4,43 mA cm<sup>-2</sup>. Este valor é o maior determinado dentre todos os nanocompósitos sintetizados neste trabalho com NTCs sem tratamento ácido. Observa-se também maior sensibilidade nas concentrações menores (inserção, Figura 32b) e menor nas concentrações maiores. No caso da oxidação do etanol (Figura 32c) as densidades de corrente para os picos 1 e 2 na concentração de 1 mol L<sup>-1</sup> no sentido direto da varredura são de 3,79 e 5,12 mA cm<sup>-2</sup>, valores baixos quando se compara com a literatura. Assim como no caso do metanol, a sensibilidade é maior nas concentrações mais baixas.

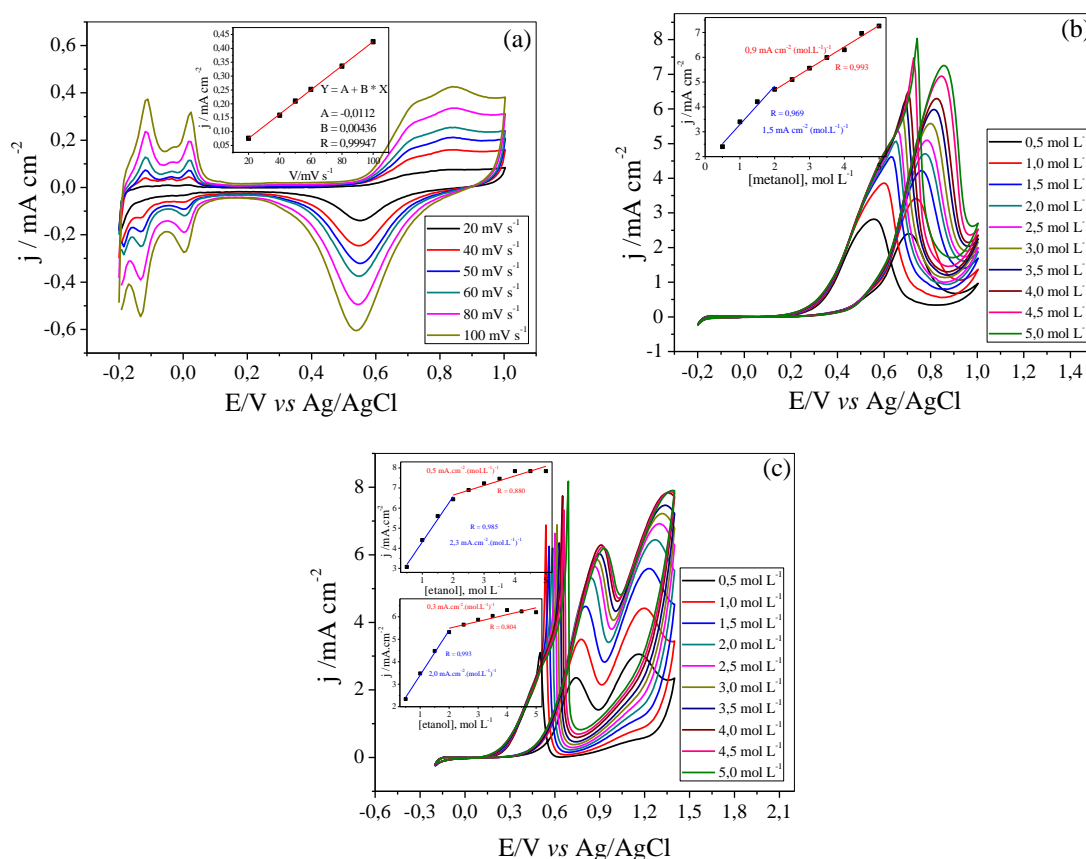




**Figura 32.** Voltamogramas cíclicos de eletrodo modificado com 25,2  $\mu\text{g}$  (dispersão) do nanocompósito **Pt/NTC-1**, em 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico, (a) efeito da velocidade de varredura (inserção, densidade de corrente de pico na formação do óxido em função da velocidade de varredura); (b) em diferentes concentrações de metanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de metanol), (c) em diferentes concentrações de etanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de etanol) vs Ag/AgCl.

As densidades de corrente desta amostra, tanto para metanol quanto etanol são as maiores entre os nanocompósitos produzidos com NTCs não tratados com 25,2  $\mu\text{g}$  dos nanocompósitos na forma de dispersões depositadas sobre o eletrodo de carbono vítreo. Estes valores são justificados quando se compara com imagens de microscopia eletrônica de transmissão, que mostram que neste compósito as partículas de platina se encontram distribuídas de forma mais homogênea na amostra. Este fato leva a uma área superficial maior das nanopartículas de platina e consequentemente maior número de sítios ativos disponíveis para a eletrocatalise. Com o objetivo de comparação, realizaram-se

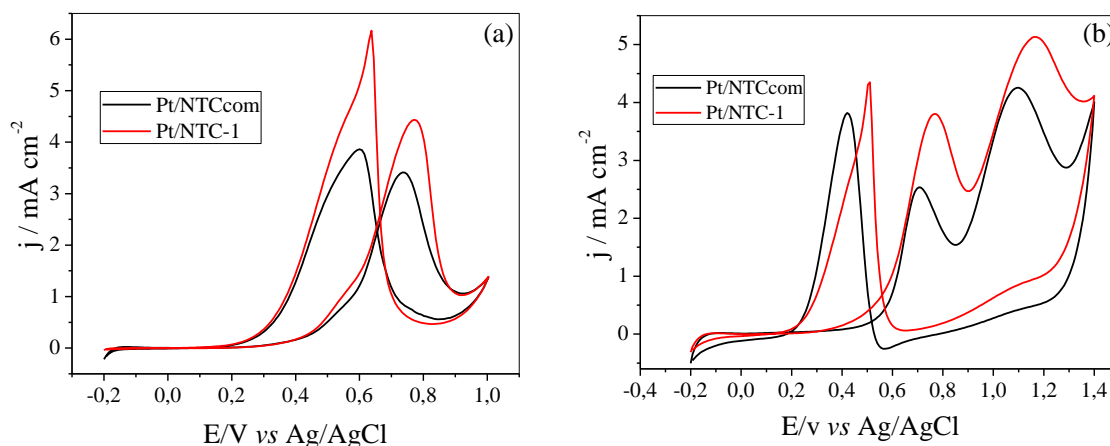
medidas de voltametria com o nanocompósito produzido com o NTC comercial (**Pt/NTCcom**), produzido nas mesmas condições do nanocompósito **Pt/NTC-1**. A Figura 33 mostra as medidas voltamétricas deste nanocompósito.



**Figura 33.** Voltamogramas cíclicos de eletrodo modificado com 25,2  $\mu\text{g}$  ( dispersão) do nanocompósito **Pt/NTCcom**, em 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico, (a) efeito da velocidade de varredura (inserção, densidade de corrente de pico na formação do óxido em função da velocidade de varredura); (b) em diferentes concentrações de metanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de metanol), (c) em diferentes concentrações de etanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de etanol) vs Ag/AgCl.

Pode-se notar pela análise dos resultados que o comportamento do nanocompósito com o NTC comercial é muito semelhante aos demais produzidos com o NTC do grupo (GQM). Os valores de densidade de corrente foram de 3,40 mA cm<sup>-2</sup> para o metanol e 2,54 e 4,30 mA cm<sup>-2</sup> para o etanol, valores inferiores ao do **Pt/NTC-1** com o qual foi comparado.

Na Figura 34, mostra-se a comparação entre as medidas voltamétricas para estes dois nanocompósitos.



**Figura 34.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo modificado com 25,2  $\mu\text{g}$  (dispersão) dos nanocompósitos **Pt/NTC-1** e **Pt/NTCcom** em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico, (a) na presença de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de metanol entre - 0,2 e 1,0 V ; (b) na presença de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de etanol entre - 0,2 e 1,4 V vs Ag/AgCl.

Os voltamogramas mostram que tanto na oxidação do metanol como na do etanol as respostas eletroanalíticas do nanocompósito **Pt/NTC-1** são maiores que as do **Pt/NTCcom**. Pode-se perceber, principalmente no caso do etanol que o início da oxidação (“on set”) para o nanocompósito **Pt/NTC-1** acontece em um valor menor. Como os dois nanocompósitos foram sintetizados nas mesmas condições, as melhores respostas do **Pt/NTC-1** foram atribuídas ao fato do NTC utilizado nesta síntese ser formado por grandes quantidades de espécies de ferro nas cavidades, que possivelmente tenham uma atuação eletrocatalítica e influenciem na oxidação do metanol.

Para os demais nanocompósitos os perfis voltamétricos foram semelhantes e os valores determinados estão apresentados na Tabela 5. Como pode ser observado na mesma, dentre todos os nanocompósitos preparados com nanotubos de carbono não tratados, o eletrodo modificado com 25,2  $\mu\text{g}$  do nanocompósito **Pt/NTC-1** apresentou os melhores resultados em termos de densidade de corrente para oxidação de metanol e etanol. Estes resultados foram atribuídos a uma ótima relação entre diâmetro médio dos cristalitos de platina (11 nm) e quantidade da mesma incorporada (53,3 %) no nanocompósito, que ao mesmo tempo apresenta melhor distribuição da platina (mais homogênea) na forma de aglomerados menores. Este nanocompósito foi então utilizado para alguns testes adicionais, visando estudar o tipo de nanotubo de carbono,

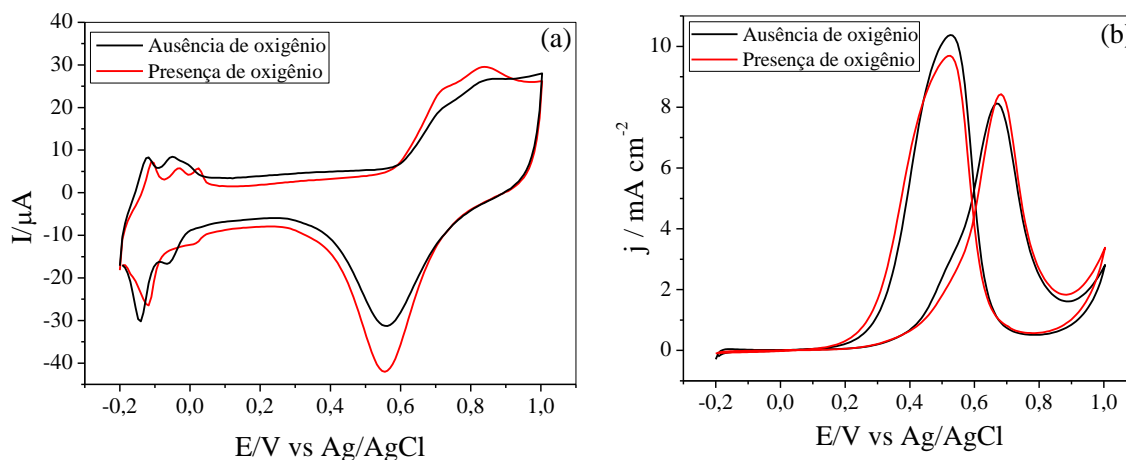
presença do oxigênio, eletrólito suporte, concentração do eletrólito, bem como a forma de modificação do eletrodo de carbono vítreo.

**Tabela 5.** Resultados obtidos e sumarizados para os nanocompósitos sintetizados com os nanotubos de carbono sem tratamento ácido.

Nanocompósitos	d (nm)	$I_f / I_b$	(200/111) (%)	Metanol $j/\text{mA cm}^{-2}$	Etanol $j/\text{mA cm}^{-2}$	“onset” (V)
<b>Pt/BTOA/NTC-DT-1</b>	8,0	0,76	40	1,12	0,74; 1,85	0,30
<b>Pt/BTOA/NTC-1</b>	9,0	0,79	33	1,38	0,96; 1,65	0,30
<b>Pt/BTOA/NTC-DT-2</b>	8,0	0,84	40	2,60	1,36; 3,57	0,30
<b>Pt/BTOA/NTC-2</b>	10,0	0,91	36	2,88	1,75; 2,31	0,35
<b>Pt/BTOA/NTC-DT-3</b>	6,0	0,79	37	0,54	s/picos	0,32
<b>Pt/BTOA/NTC-3</b>	9,0	0,61	36	1,55	1,29; 1,97	0,30
<b>Pt/NTC-DT</b>	10,0	0,87	37	2,80	1,18; 2,03	0,35
<b>Pt/NTC</b>	11,0	0,84	37	3,20	2,47/4,31	0,35
<b>Pt/NTC-DT-1</b>	10,0	0,68	38	3,10	2,37; 3,58	0,35
<b>Pt/NTC-1</b>	11,0	0,71	38	4,43	3,79; 5,12	0,35
<b>Pt/NTCcom</b>	13,0	0,88	37	3,40	2,54; 4,30	0,40

Como a presença do oxigênio pode causar interferência nas medidas de voltametria cíclica, pois os processos de adsorção podem ser afetados, e sabendo que as soluções do eletrólito foram utilizadas na presença do oxigênio, realizaram-se medidas de voltametria cíclica com eletrodo modificado com o nanocompósito **Pt/NTC-1**, uma na ausência do oxigênio e outra só na presença do eletrólito suporte com o objetivo de compará-las e confirmar que não ocorre esta interferência. As medidas são mostradas na Figura 35. Neste caso, as áreas ativas calculadas foram de  $0,063 \text{ cm}^2$  para o aerado e  $0,060 \text{ cm}^2$  para o desaerado, diferença pouco significativa (5%). Também foram realizadas medidas na presença de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de metanol e como pode ser observado, os resultados

das medidas mostraram que as densidades de corrente para as duas medidas foram praticamente iguais.

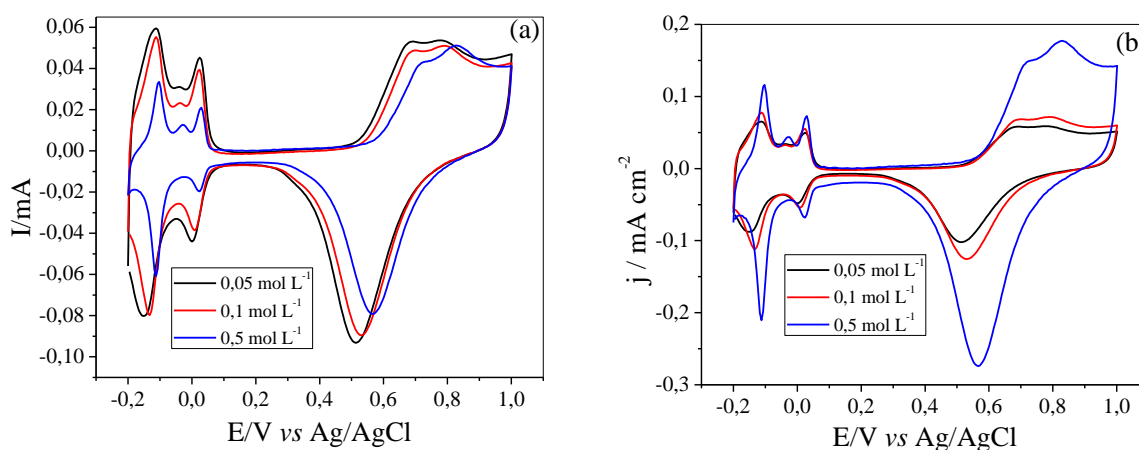


**Figura 35.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com dispersão do nanocompósito **Pt/NTC-1** na presença e na ausência de oxigênio, (a) na presença de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de solução de ácido sulfúrico; (b) com ácido sulfúrico e na presença de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de metanol entre  $-0,2$  e  $1,0 \text{ V vs Ag/AgCl}$ .

Os valores de densidades de corrente determinados para as duas medidas na presença de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de metanol foram de  $8,10 \text{ mA cm}^{-2}$  para a solução desaerada e  $8,40 \text{ mA cm}^{-2}$  para a aerada (diferença de 4%). Esses valores indicam que nas concentrações de metanol utilizadas neste trabalho o oxigênio não provoca interferência, e deste modo se optou por continuar a trabalhar sem desaerar as soluções do eletrólito.

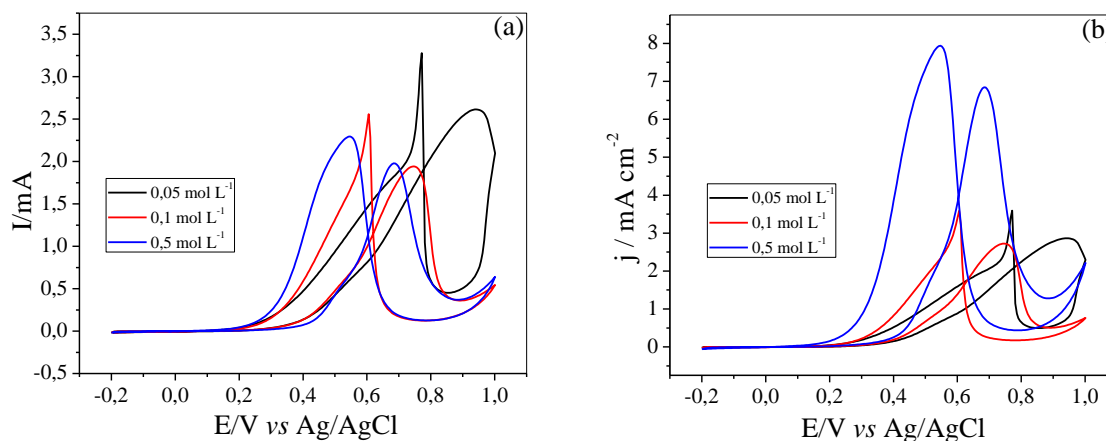
Outro fator que pode gerar interferência em platina é o tipo de eletrólito e a concentração do mesmo, principalmente no caso do sulfato, devido à competição pelos sítios ativos da platina. Com o intuito de avaliar este parâmetro, novas medidas foram realizadas com o nanocompósito **Pt/NTC-1**, inicialmente utilizando-se concentrações  $0,5$ ,  $0,1$  e  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como eletrólito. Os resultados das medidas realizadas com o ácido sulfúrico são mostrados na Figura 36. Como pode ser observado na Figura 36a a maior área ativa na região de hidrogênio ocorre na concentração de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  do ácido, seguido da concentração  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . No entanto, quando se divide a corrente de pico pela área ativa, se obtém os valores em densidade de corrente e neste caso, como pode ser visto na Figura 36b ocorre uma inversão na resposta do eletrodo. Esta resposta se reflete nas medidas realizadas na presença do metanol

e etanol, pois como pode ser observado na Figura 37, a maior densidade de corrente de pico é obtida na medida realizada na concentração de 0,5 mol L<sup>-1</sup> do ácido.



**Figura 36.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com dispersão do nanocompósito **Pt/NTC-1** em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05, 0,1 e 0,5 mol L<sup>-1</sup>, (a) em corrente de pico; (b) nas mesmas concentrações do eletrólito em densidade de corrente entre - 0,2 e 1,0 V vs Ag/AgCl.

A Figura 37 mostra os voltamogramas das medidas obtidas nas três concentrações do eletrólito suporte em presença de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de metanol.



**Figura 37.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com dispersão do nanocompósito **Pt/NTC-1** em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05, 0,1 e 0,5 mol L<sup>-1</sup> na presença de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de metanol, (a) em corrente de pico; (b) nas mesmas concentrações em densidade de corrente entre - 0,2 e 1,0 V vs Ag/AgCl.

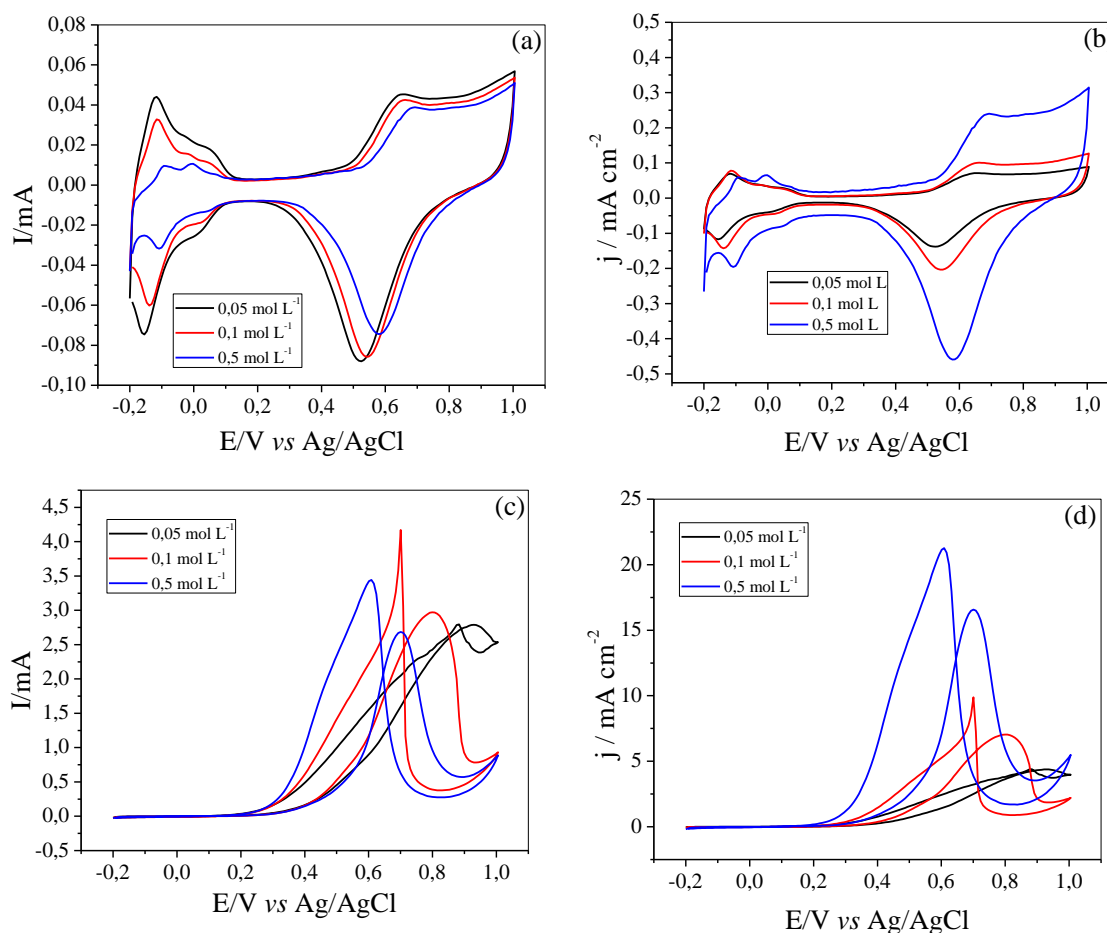
As densidades de corrente obtidas nestas medidas foram 2,87, 2,73 e 6,87 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente para as concentrações de 0,05, 0,1 e 0,5 mol L<sup>-1</sup>

do ácido sulfúrico utilizado como eletrólito. Pode-se perceber que além de maiores densidades de corrente nas concentrações maiores do eletrólito, os potenciais de oxidação são deslocados para valores mais negativos (0,94, 0,75 e 0,68 V). Estes resultados causaram surpresa, pois se esperava obter maior área ativa para a medida realizada na maior concentração do ácido por conter maior quantidade de  $H^+$  em solução, e consequentemente esperava-se maior adsorção do mesmo na superfície da Pt. A primeira proposta de explicação para este comportamento foi atribuído à presença do íon sulfato, que poderia estar competindo pelos sítios da Pt e desta forma diminuindo a adsorção do hidrogênio. Para avaliar esta possibilidade realizou-se então a troca do ácido sulfúrico pelo ácido perclórico nas mesmas concentrações. As medidas realizadas com este ácido são apresentadas na Figura 38. As análises das medidas apresentadas na Figura 38 mostram que o comportamento do ácido perclórico foi semelhante ao ácido sulfúrico, e que a diminuição da área ativa na superfície do eletrodo, nas maiores concentrações, não está relacionada à presença do íon sulfato.

Este comportamento pode, no entanto, ser explicado devido à corrosão ou dissolução da platina. Koderá *et al*<sup>[149]</sup> estudaram a variação na concentração do ácido sulfúrico utilizado como eletrólito entre 0,5 e 18 mol L<sup>-1</sup>. O resultado obtido por eles mostrou que a área ativa do eletrodo de platina na região de hidrogênio decresceu à medida que se aumentou a concentração do ácido e desapareceu completamente a 18 mol L<sup>-1</sup>. Os mesmos sugerem que tanto a adsorção quanto a dessorção do hidrogênio não ocorrem em ácido sulfúrico muito concentrado. Entretanto, neste trabalho as medidas foram realizadas em concentrações menores do eletrólito e as concentrações não foram corrigidas (íon sulfato), fato este que deve ter afetado a força iônica da solução e consequentemente o comportamento eletrocatalítico.

É conhecido que as células a combustível perdem a sua eficiência com o uso, devido à degradação da membrana polimérica (Nafion) e a dissolução da platina incorporada nos eletrodos de carbono, tanto no ânodo como no cátodo.<sup>[150-153]</sup> Sugawara *et al*<sup>[154]</sup> também descrevem em seu trabalho o efeito de 300 ciclos de varredura aplicados sobre um eletrodo de nanopartículas de platina depositadas eletroquimicamente sobre um substrato de ouro em ácido sulfúrico 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Os autores perceberam um decréscimo maior da área ativa nos primeiros 100 ciclos de varredura e um pouco menor nos 200 ciclos seguintes.

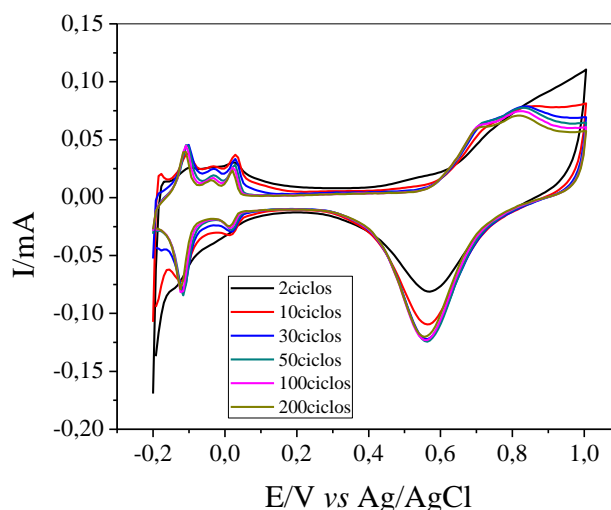
Este decréscimo é normalmente atribuído a presença de impurezas adsorvidas (espécies orgânicas) na superfície da platina e a estruturação da mesma.<sup>[58, 155]</sup>



**Figura 38.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com dispersão do nanocompósito **Pt/NTC-1** em  $\text{HClO}_4$  0,05, 0,1 e 0,5  $\text{mol L}^{-1}$ , (a) em corrente de pico ; (b) nas mesmas concentrações do eletrólito em densidade de corrente; (c) nas mesmas concentrações do eletrólito com 1,0  $\text{mol L}^{-1}$  de metanol em corrente de pico; (d) nas mesmas concentrações do eletrólito com 1,0  $\text{mol L}^{-1}$  de metanol em densidade de corrente de pico entre -0,2 – 1,0 V vs Ag/AgCl.

Para avaliar o comportamento do nanocompósito **Pt/NTC-1** em relação ao número de ciclos, foram realizadas medidas em ácido sulfúrico, na concentração de 0,5  $\text{mol L}^{-1}$  em velocidade de varredura de 50  $\text{mV.s}^{-1}$  entre -0.2 e 1,0 V. Os resultados destas medidas estão na Figura 39.



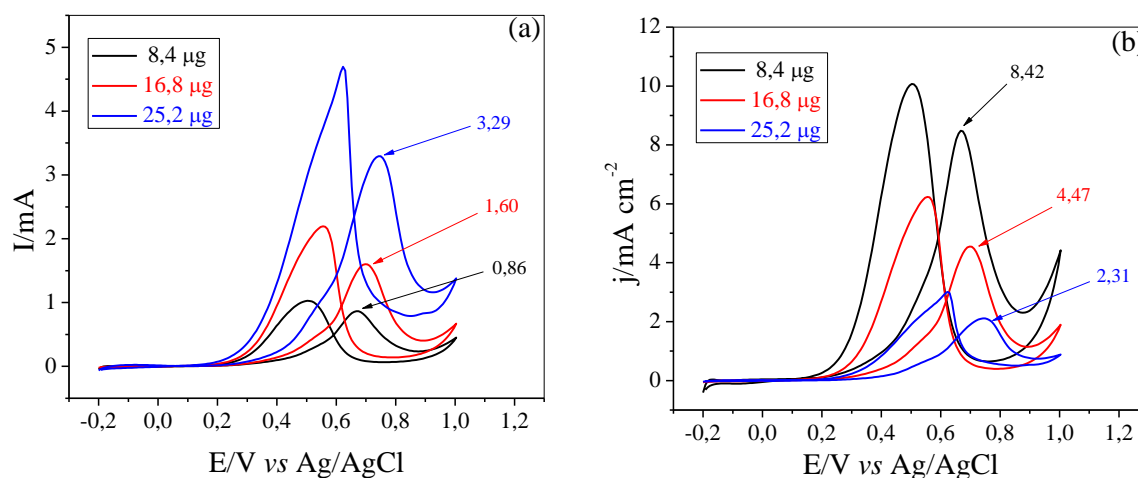


**Figura 39.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com 2  $\mu\text{L}$  da dispersão do nanocompósito **Pt/NTC-1**, em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  entre - 0,2 e 1,0 V vs Ag/AgCl.

Como pode ser visto na Figura 39, o comportamento é semelhante ao descrito por Sugawara *et al.*<sup>[154]</sup>, ou seja, apresenta um decréscimo mais intenso nos primeiros ciclos para a região de adsorção/dessorção de hidrogênio, e com o aumento no número de ciclos o decréscimo diminui.

Para as medidas de voltametria cíclicas realizadas e discutidas até o momento, o eletrodo de carbono vítreo foi modificado com 25,2  $\mu\text{g}$  de cada nanocompósito, e observou-se que a densidade de corrente encontrada para cada medida dependia da área ativa de Pt depositada sobre o mesmo, e que nas medidas onde a área ativa era menor, a densidade de corrente era maior. Para se avaliar a relação entre área ativa e densidade de corrente, desenvolveu-se um estudo variando a quantidade de nanocompósito usada para modificar o eletrodo de carbono vítreo. Os valores utilizados foram 8,4  $\mu\text{g}$ , 16,8  $\mu\text{g}$  e 25,2  $\mu\text{g}$ . A Figura 40 apresenta as medidas realizadas neste estudo. Como pode ser observado, os valores de corrente de pico (Figura 40a) são de 0,86, 1,60 e 3,29 mA para os eletrodos com 8,4, 16,8 e 25,2  $\mu\text{g}$ , respectivamente. A área ativa de Pt determinada durante as medidas pela região de adsorção/dessorção de hidrogênio foram 0,102  $\text{cm}^2$ , 0,352  $\text{cm}^2$  e 1,56  $\text{cm}^2$ , respectivamente. Para se converter para densidade de corrente, os valores das correntes foram divididos pela área ativa encontrando-se então, 8,42, 4,47 e 2,31  $\text{mA cm}^{-2}$ , como pode ser visto na Figura 40b. Estes resultados foram atribuídos ao fato dos filmes formados nos eletrodos modificados com menor volume de dispersão dos nanocompósitos

serem mais finos e consequentemente apresentarem os sítios ativos da platina mais disponíveis ao acesso do metanol e etanol.



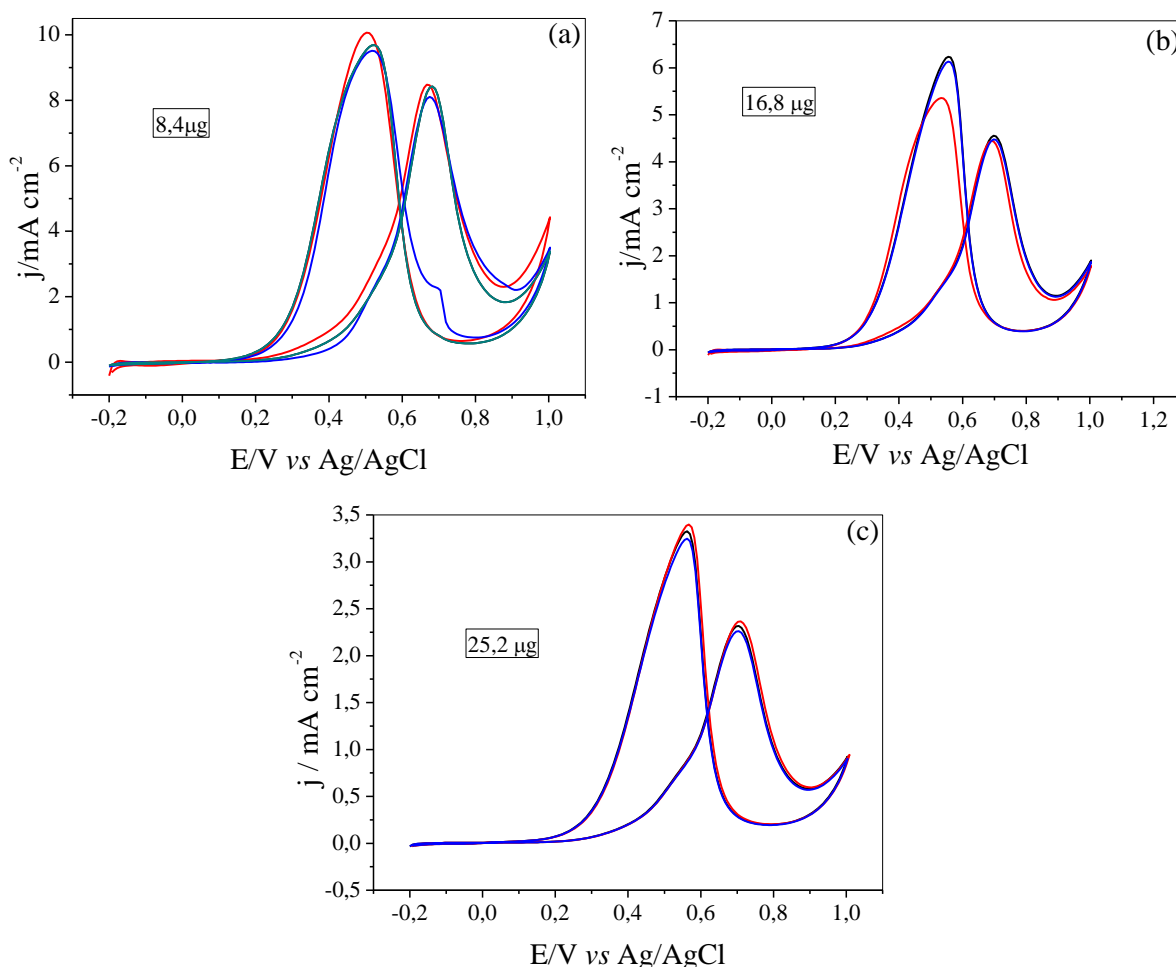
**Figura 40.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com 8,4  $\mu\text{L}$ , 16,8  $\mu\text{g}$  e 25,2  $\mu\text{g}$  do nanocompósito **Pt/NTC-1** em 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  de solução de ácido sulfúrico na presença de 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  de metanol, (a) corrente pico; (b) densidade de corrente depico vs Ag/AgCl.

As modificações dos eletrodos foram repetidas nos volumes de 8,4  $\mu\text{g}$ , 16,8  $\mu\text{g}$  e 25,2  $\mu\text{g}$  para avaliar a reprodutibilidade dos mesmos. Os voltamogramas são apresentados na Figura 41. Os valores determinados para cada um dos eletrodos estão resumidos na Tabela 6.

**Tabela 6.** Medidas em densidades de corrente para três modificações sucessivas dos eletrodos.

Eletrodo modificado	8,4 $\mu\text{g}$	16,8 $\mu\text{g}$	25,2 $\mu\text{g}$
1	8,09 $\text{mA cm}^{-2}$	4,43 $\text{mA cm}^{-2}$	2,25 $\text{mA cm}^{-2}$
2	8,42 $\text{mA cm}^{-2}$	4,47 $\text{mA cm}^{-2}$	2,31 $\text{mA cm}^{-2}$
3	8,47 $\text{mA cm}^{-2}$	4,55 $\text{mA cm}^{-2}$	2,36 $\text{mA cm}^{-2}$

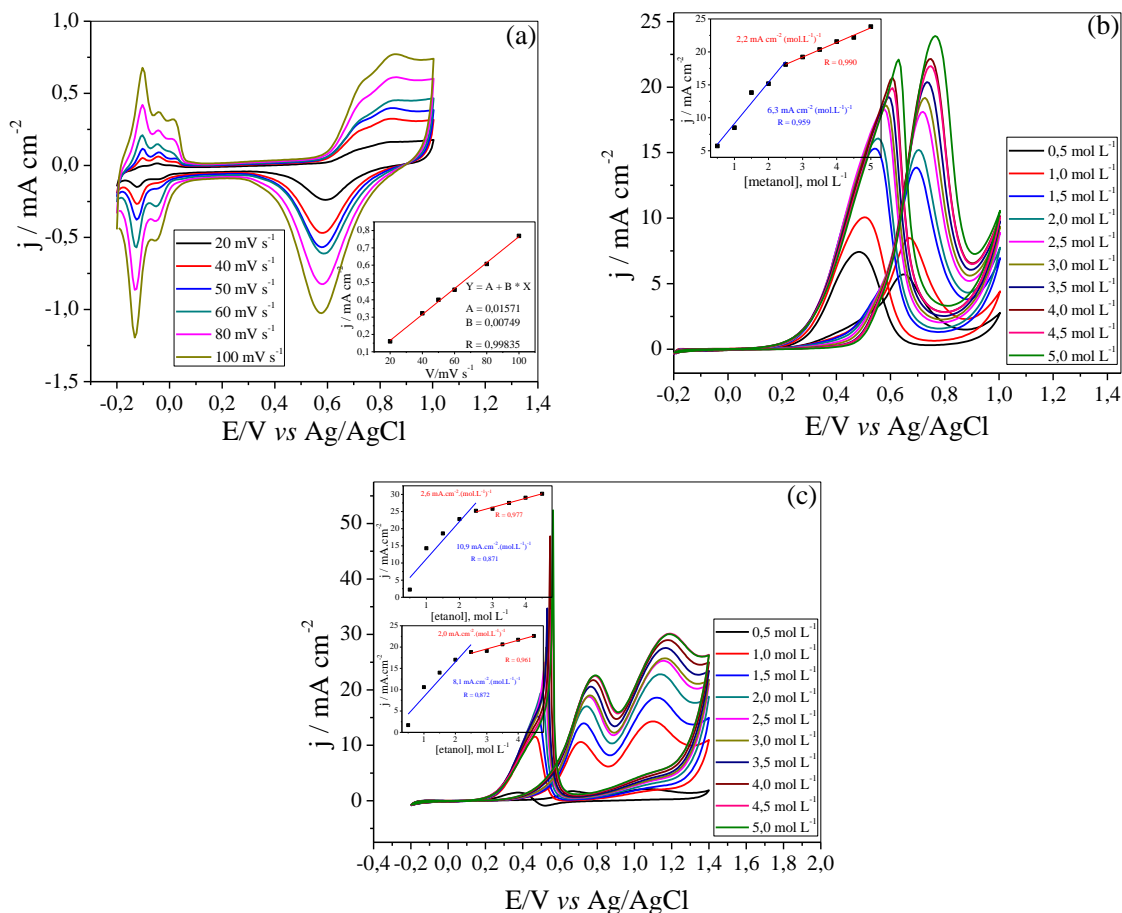
A análise dos valores citados na Tabela 6 mostra uma pequena variação entre as três modificações em cada um dos volumes utilizados. Para as modificações com 8,4  $\mu\text{g}$  a diferença encontrada foi de 4,5 %, para 16,8  $\mu\text{g}$  o valor foi de 3 % e para 25,2  $\mu\text{g}$  foi de 5 % entre o menor e o maior valor determinado.



**Figura 41.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com (a) 8,4  $\mu\text{g}$ ; (b) 16,8  $\mu\text{g}$  e (c) 25,2  $\mu\text{g}$  da dispersão do nanocompósito **Pt/NTC-1** em 0,5 mol L<sup>-1</sup> de solução de ácido sulfúrico na presença de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de metanol vs Ag/AgCl.

Em razão das melhores respostas exibidas pelo eletrodo modificado com 8,4  $\mu\text{g}$  dos nanocompósitos, foram realizadas novas medidas com o eletrodo de carbono vítreo modificado com este volume do nanocompósito **Pt/NTC-1** que estão apresentadas na Figura 42. Nota-se pelos voltamogramas um acréscimo acentuado nas densidades de corrente quando se compara com o eletrodo onde se depositou 25,2  $\mu\text{g}$ . O aumento foi de 90% para o metanol (de 4,43 para 8,44 mA cm<sup>-2</sup>) e de 180% para o etanol (de 3,79 para 10,66 mA cm<sup>-2</sup>). A relação  $I_f/I_b$  também teve um aumento de 0,71 para 0,84, indicando ser mais eficiente na oxidação do metanol no sentido direto de varredura, formando menos intermediários. Além disso, observa-se também um aumento significativo na sensibilidade de 1,6 mA cm<sup>-2</sup> (mol L<sup>-1</sup>)<sup>-1</sup> para 6,0 mA cm<sup>-2</sup> (mol L<sup>-1</sup>)<sup>-1</sup> para o

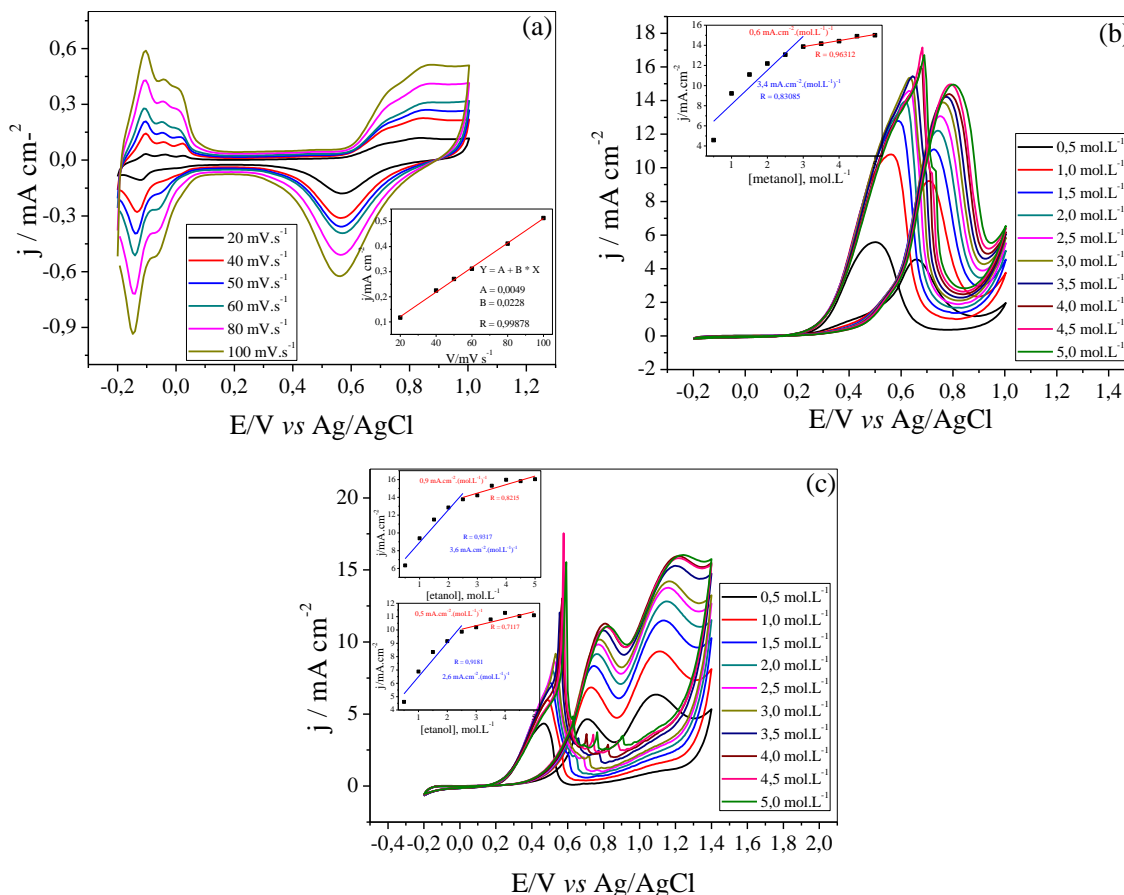
metanol e de  $1,1 \text{ mA cm}^{-2} (\text{mol L}^{-1})^{-1}$  para  $8,1 \text{ mA cm}^{-2} (\text{mol L}^{-1})^{-1}$  para o primeiro pico de oxidação do etanol.



**Figura 42.** Voltamogramas cíclicos de eletrodos modificados com  $8,4 \mu\text{g}$  (dispersão) do nanocompósito **Pt/NTC-1**, em  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido sulfúrico, (a) efeito da velocidade de varredura (inserção, densidade de corrente de pico na formação do óxido em função da velocidade de varredura); (b) em diferentes concentrações de metanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de metanol), (c) em diferentes concentrações de etanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de etanol) vs Ag/AgCl.

Para analisar os nanocompósitos preparados com os NTCs tratados com ácido, na sequência, foram preparados eletrodos modificados com  $8,4 \mu\text{g}$  ou  $25,2 \mu\text{g}$  de nanocompósitos. A Figura 43 mostra os resultados das medidas de voltametria cíclica do eletrodo modificado com  $25,2 \mu\text{g}$  do nanocompósito **PtNTCtrat**. A Figura 43 mostra que os perfis das medidas são iguais aos obtidos para os nanocompósitos com os NTCs não tratados. No entanto, as densidades de corrente são muito superiores. Para a oxidação de metanol na concentração

de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , a densidade de corrente é de  $9,25 \text{ mA cm}^{-2}$ . Este valor é 109 % maior que do **PtNTC-1** ( $4,43 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Para a oxidação do etanol os acréscimos nas densidade de corrente foram de aproximadamente 80 % para o primeiro pico e 83 % para o segundo.

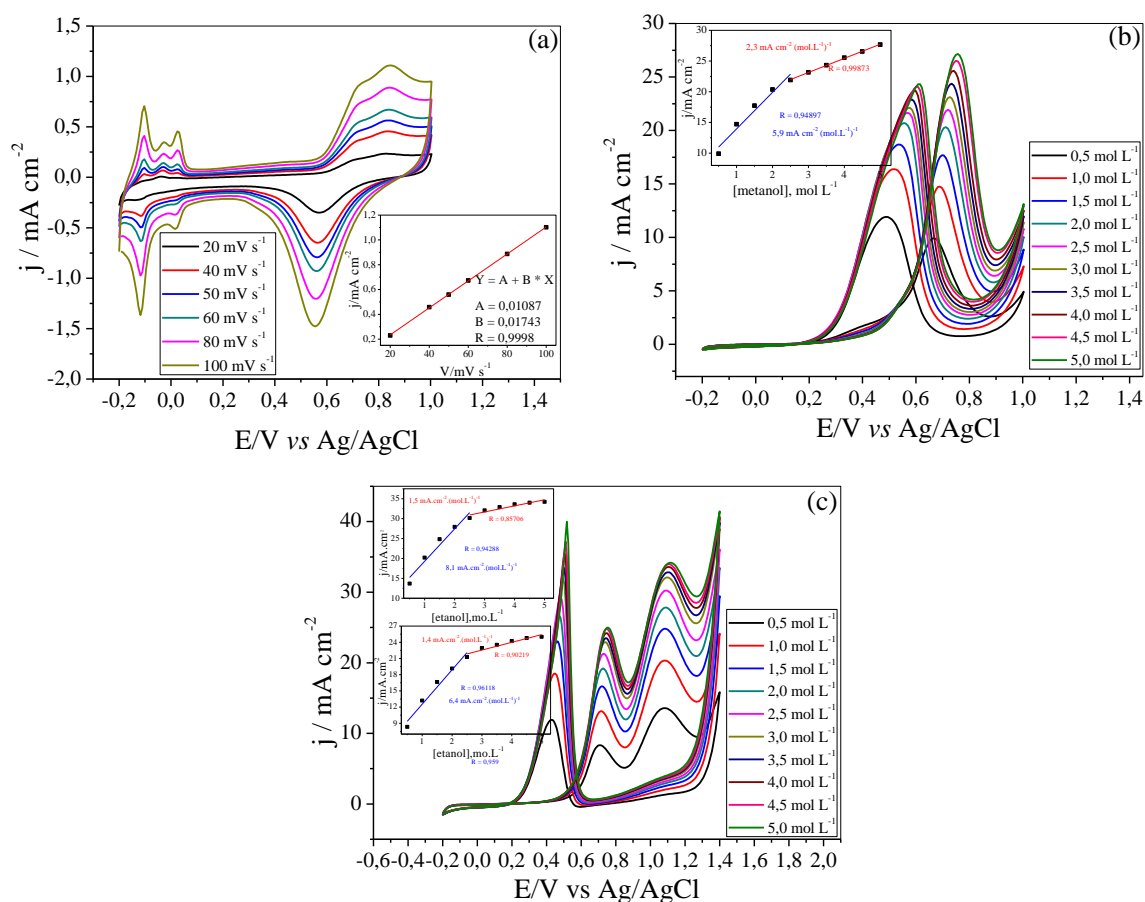


**Figura 43.** Voltamogramas cíclicos de eletrodos modificados com  $25,2 \mu\text{g}$  (dispersão) do nanocompósito **Pt/NTCtrat**, em  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de ácido sulfúrico, (a) efeito da velocidade de varredura (inserção, densidade de corrente de pico na formação do óxido em função da velocidade de varredura); (b) em diferentes concentrações de metanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de metanol), (c) em diferentes concentrações de etanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de etanol) vs  $\text{Ag/AgCl}$ .

Na Figura 44, mostram-se os voltamogramas das medidas realizadas com o eletrodo modificado com  $8,4 \mu\text{g}$  do nanocompósito **Pt/NTCtrat**. Neste caso da o aumento na densidade de corrente foi de 74 % elevando o valor de  $8,44$  para  $14,73 \text{ mA cm}^{-2}$  para o metanol e de aproximadamente 25 % para o primeiro e 40 % para o segundo pico de oxidação do etanol. Com a realização das medidas de voltametria cíclica verificou-se que as densidades de corrente foram maiores com a diminuição na quantidade de platina incorporadas nos nanonanocompósitos,

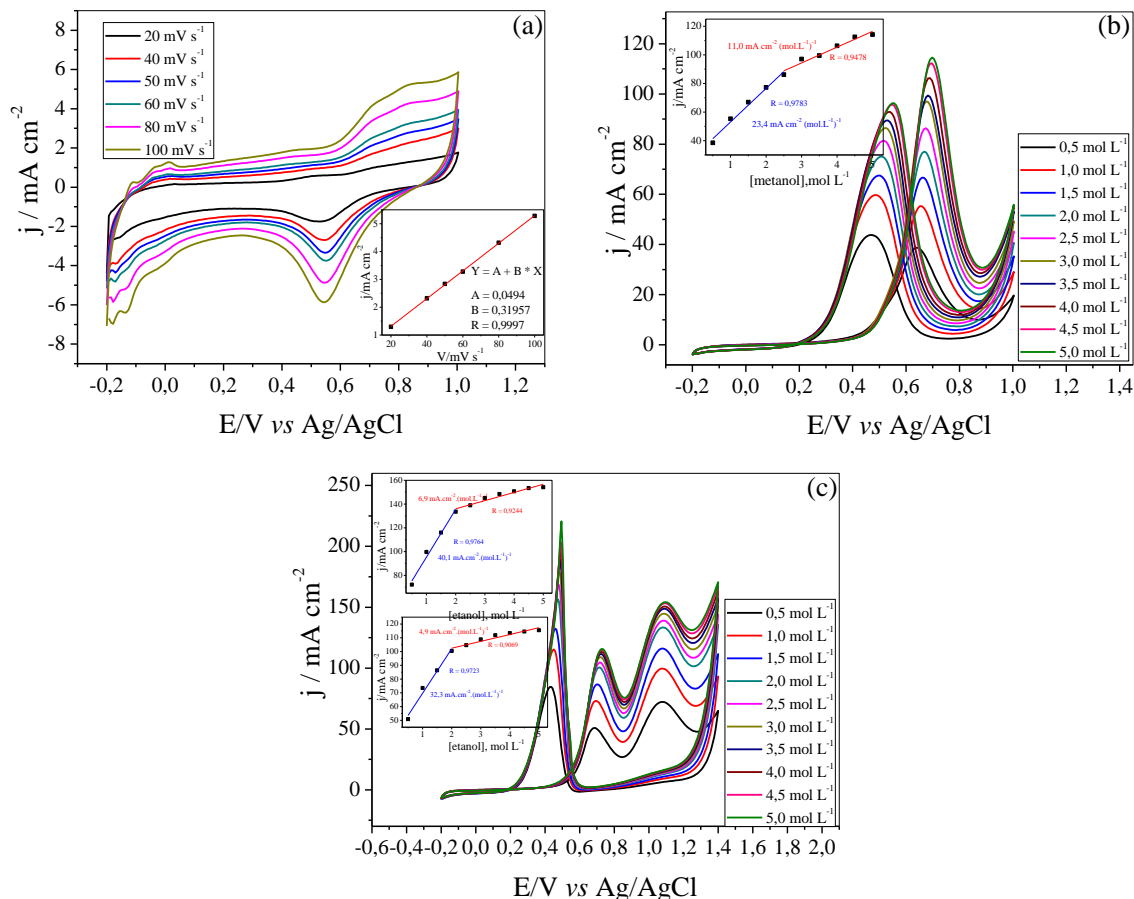
motivo pelo qual se preparou novos nanocompósitos diminuindo o volume inicial da solução precursora.

Os resultados das medidas de voltametria cíclica mostraram sempre um comportamento similar para todos os nanocompósitos, portanto, neste trabalho está sendo apresentado apenas aquele, dentre os preparados com NTCs com tratamento ácido, que apresentou os melhores resultados eletrocatalíticos (**Pt/NTCtrat3**).



**Figura 44.** Voltamogramas cíclicos de eletrodos modificados com 8,4  $\mu\text{g}$  (dispersão) do nanocompósito **Pt/NTCtrat**, em 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico, (a) efeito da velocidade de varredura (inserção, densidade de corrente de pico na formação do óxido em função da velocidade de varredura); (b) em diferentes concentrações de metanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de metanol), (c) em diferentes concentrações de etanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de etanol) vs Ag/AgCl.

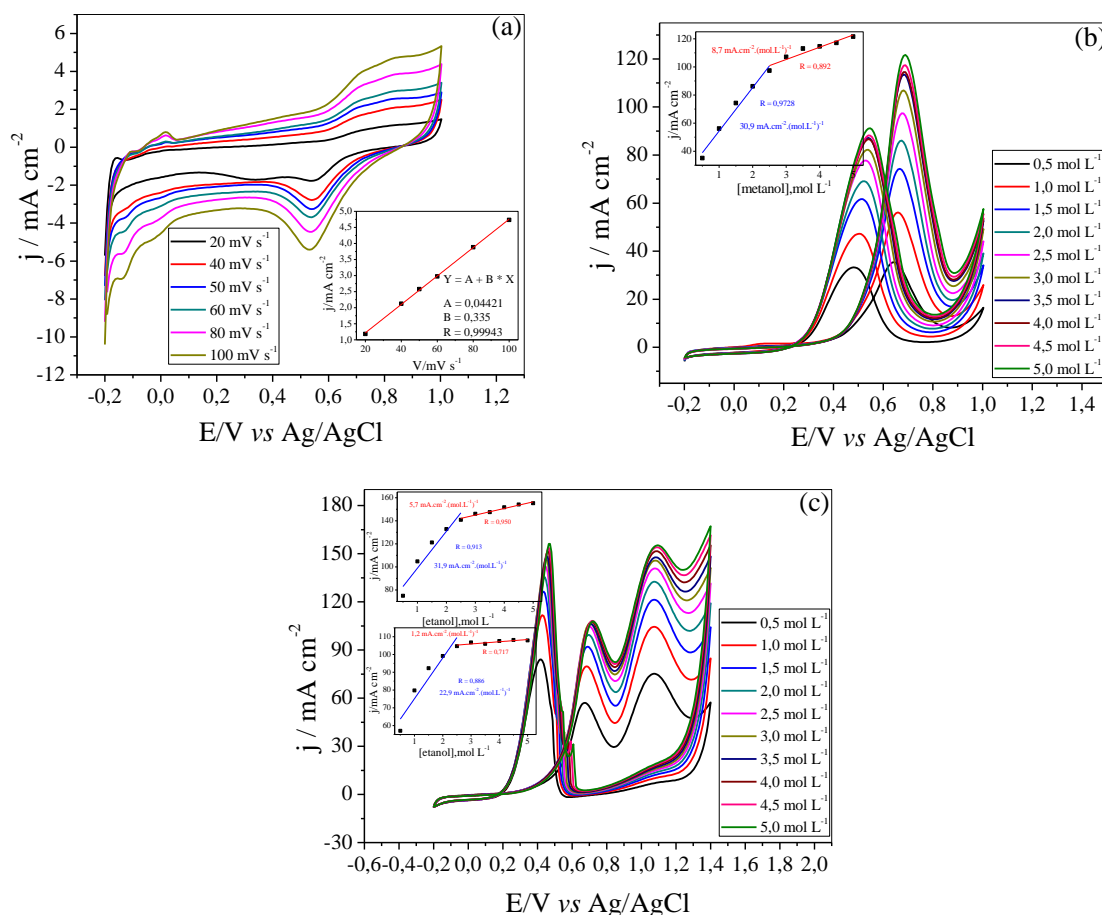
As Figuras 45 e 46 apresentam os voltamogramas do eletrodo modificado com 25,2  $\mu\text{g}$  e 8,4  $\mu\text{g}$  do nanocompósito **PtNTCtrat3**.



**Figura 45.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com 25,2  $\mu\text{g}$  (dispersão) do nanocompósito **Pt/NTCtrat3**, em 0,5  $\text{mol L}^{-1}$  de ácido sulfúrico, (a) efeito da velocidade de varredura (inserção, densidade de corrente de pico na formação do óxido em função da velocidade de varredura); (b) em diferentes concentrações de metanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de metanol), (c) em diferentes concentrações de etanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de etanol) vs Ag/AgCl.

As medidas voltamétricas com 25,2  $\mu\text{Lg}$  do nanocompósito sobre o carbono vitreo apresentou densidades de corrente 55,31  $\text{mA cm}^{-2}$  para o metanol e 73,51  $\text{mA cm}^{-2}$  e 99,68  $\text{mA cm}^{-2}$  para o primeiro e segundo pico do etanol, enquanto que para 8,4  $\mu\text{g}$  os valores são, respectivamente, de 56,13  $\text{mA cm}^{-2}$ , 79,78  $\text{mA cm}^{-2}$  e 104,74  $\text{mA cm}^{-2}$  e estão entre os melhores encontrados na literatura. Neste compósito, a diferença entre as quantidades de nanocompósitos utilizados na modificação do eletrodo não foram muito significativas. Entretanto, estas foram as maiores densidades de corrente dentre todos os nanocompósitos e assim como nos demais casos, a sensibilidade foi maior nas primeiras concentrações e diminuiu com o aumento das mesmas e também apresentou

maior valor da relação  $I_f/I_b$  (1,18) que indica melhor oxidação de produtos carbonáceos durante a varredura direta e conseqüentemente menor envenenamento dos sítios ativos da platina.

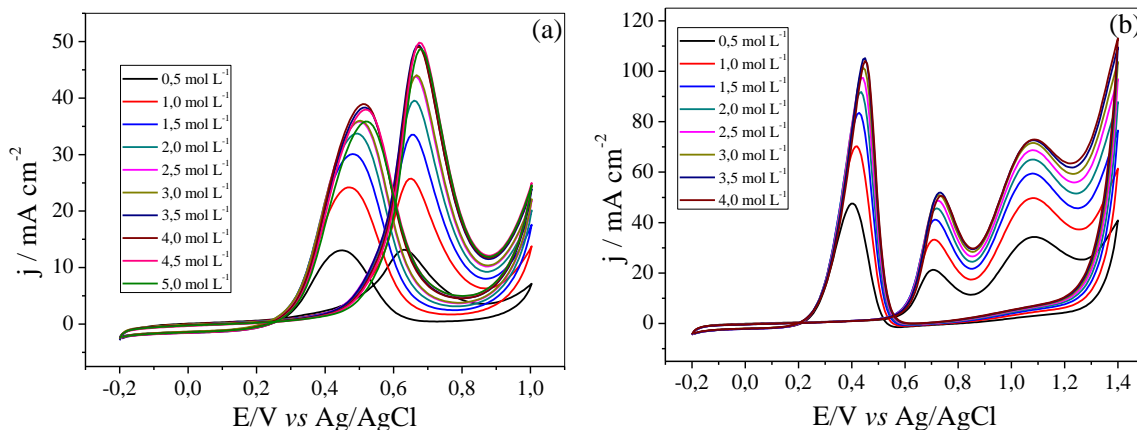


**Figura 46.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com 8,4 µg (dispersão) do nanocompósito **Pt/NTCtrat3**, em 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico, (a) efeito da velocidade de varredura (inserção, densidade de corrente de pico na formação do óxido em função da velocidade de varredura); (b) em diferentes concentrações de metanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de metanol), (c) em diferentes concentrações de etanol (inserção, densidade de corrente de pico em função da concentração de etanol) vs Ag/AgCl.

Para comparar, desenvolveu-se uma síntese com o **NTCcomtrat** nas mesmas condições do composto **Pt/NTCtrat3** que foi denominado de **PtNTCcomtrat3**. A Figura 47 mostra as medidas de voltametria realizadas com este nanocompósito. As densidades de corrente são de 25,76 mA cm<sup>-2</sup> para o metanol, 33,29 mA cm<sup>-2</sup> e 49,98 mA cm<sup>-2</sup> para os dois picos do etanol. Esses

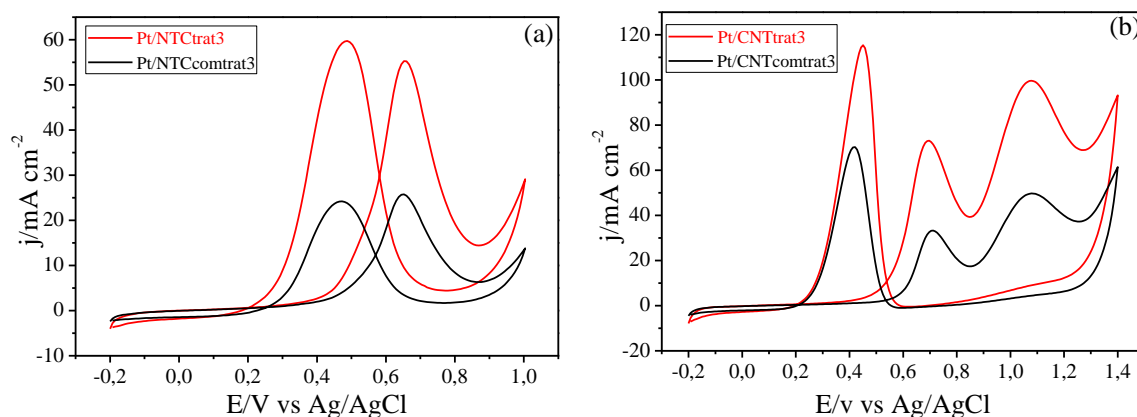


valores são muito menores que os valores obtidos para o **Pt/NTCtrat3**, sintetizado nos mesmos parâmetros.



**Figura 47.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com 25,2 µg (dispersão) do nanocompósito **Pt/NTCcomtrat3**, em 0,5 mol L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico, (a) em diferentes concentrações de metanol; (b) em diferentes concentrações de etanol vs Ag/AgCl.

A Figura 48 mostra a comparação entre as medidas de VC para os nanocompósitos **PtNTCtrat3** e **PtNTCcomtrat3**.

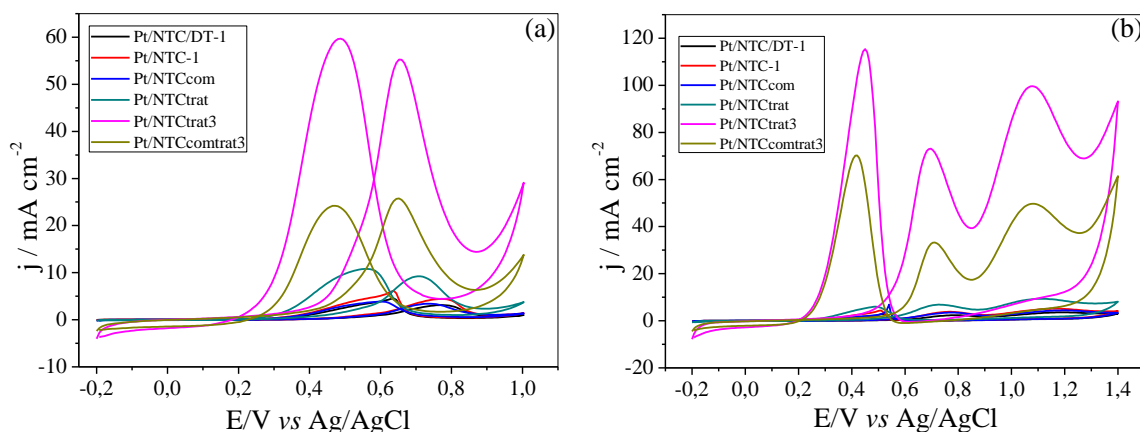


**Figura 48.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com 25,2 µg dos nanocompósitos **Pt/NTCtrat3** e **Pt/NTCcomtrat3** em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> (a) na presença de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de metanol entre -0,2 e 1,0 V; (b) na presença de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de etanol entre - 0,2 e 1,4 V, ambos a 50 mV.s<sup>-1</sup> vs Ag/AgCl.

As densidades de corrente são 115 % maior para o metanol e 120 % maior para o etanol no nanocompósito produzido com o NTC do grupo (GQM) em relação ao nanocompósito sintetizado com o NTC comercial.

Dentre todos os nanocompósitos sintetizados o **Pt/BTOA/NTCtrat3**, foi obtido com as menores partículas de platina e ao mesmo tempo elas se encontram melhor distribuídas nos NTCs. Este comportamento foi atribuído à presença do agente transferidor de fase (BTOA), pois neste caso, a transferência de  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  ocorre antes da redução da Pt e quando a mesma sofre a redução já ancora no NTC, diminuindo a possibilidade de agregação, ao contrário dos demais nanocompósitos sem BTOA, onde ocorre a redução seguida da agregação e só então as mesmas são ancoradas no NTC. As medidas voltamétricas (não mostradas) para este nanocompósito mostraram densidades de corrente para menores que os demais,  $2,12 \text{ mA cm}^{-2}$  para o metanol e  $3,08$  e  $3,71 \text{ mA cm}^{-2}$  para o primeiro e segundo pico do etanol na concentração de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Provavelmente neste nanocompósito a presença do BTOA na superfície das nanopartículas de platina impede um bom desempenho catalítico das mesmas.

Após as discussões já realizadas e para melhor visualização, a Figura 49 mostra os voltamogramas cíclicos plotados dos nanocompósitos que apresentaram as densidades de correntes mais significativas.



**Figura 49.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com  $25,2 \text{ µg}$  (dispersão) dos nanocompósitos **Pt/NTC/DT-1**, **Pt/NTC-1**, **Pt/NTCcom**, **Pt/NTCtrat**, **Pt/NTCtrat3** e **Pt/NTCcomtrat3** em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (a) na presença de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de metanol entre  $-0,2$  e  $1,0 \text{ V}$ ; (b) na presença de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de etanol entre  $-0,2$  e  $1,4 \text{ V}$ , todos a  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  vs Ag/AgCl.

Nota-se que em todos os casos, tanto para os nanocompósitos produzidos com o NTC do grupo, quanto para o produzido com o NTC comercial,

as densidades de corrente foram maiores para aqueles produzidos com os NTCs tratados com ácido.

Os resultados para todos os nanocompósitos produzidos com os NTCs com tratamento ácido estão sumarizados na Tabela 7.

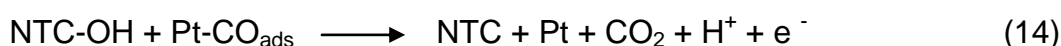
**Tabela 7.** Resultados obtidos e sumarizados para os nanocompósitos produzidos com NTCs tratados.

Nanocompósitos	d (nm)	$I_f / I_b$	(200/111) (%)	metanol $j / \text{mA cm}^{-2}$	etanol $j / \text{mA cm}^{-2}$	“onset” (V)
<b>Pt/NTCtrat (25,2 µg)</b>	11,0	0,85	35	9,25	6,88; 9,39	0,30
<b>Pt/NTCtrat (8,4 µg)</b>	11,0	0,89	35	14,73	13,19; 20,32	0,30
<b>Pt/NTCtrat1 (25,2 µg)</b>	14,0	1,02	36	13,49	10,47; 15,66	0,30
<b>Pt/NTCtrat1 (8,4 µg)</b>	14,0	1,03	36	23,14	22,46; 31,93	0,30
<b>Pt/NTCtrat2 (25,2 µg)</b>	10,0	0,96	26	14,95	12,06; 17,24	0,30
<b>Pt/NTCtrat2 (8,4 µg)</b>	10,0	0,96	26	40,23	78,52; 109,9	0,30
<b>Pt/NTCtrat3 (25,2 µg)</b>	11,0	0,92	34	55,31	73,51; 99,68	0,30
<b>Pt/NTCtrat3 (8,4 µg)</b>	11,0	1,18	34	56,13	79,78; 104,7	0,30
<b>Pt/NTCtrat4 (25,2 µg)</b>	11,0	0,91	30	50,32	67,43; 86,80	0,30
<b>Pt/NTCcomtrat3 (25,2 µg)</b>	10,0	1,07	38	25,76	33,29; 49,98	0,30
<b>Pt/BTOA/NTCtrat3 (25,2 µg)</b>	10,0	0,89	38	2,12	3,08; 3,71	0,30

Observando a Tabela, constata-se que o nanocompósito **Pt/NTCtrat3** apresentou as maiores densidades de corrente na oxidação de metanol e etanol, e assim como nas amostras produzidas com os NTCs sem tratamento ácido, estas respostas foram atribuídas ao tamanho médio dos cristalitos e a quantidade e distribuição da platina incorporada na amostra. O aumento nas respostas eletroquímicas dos nanocompósitos tratados em relação aos não tratados foi

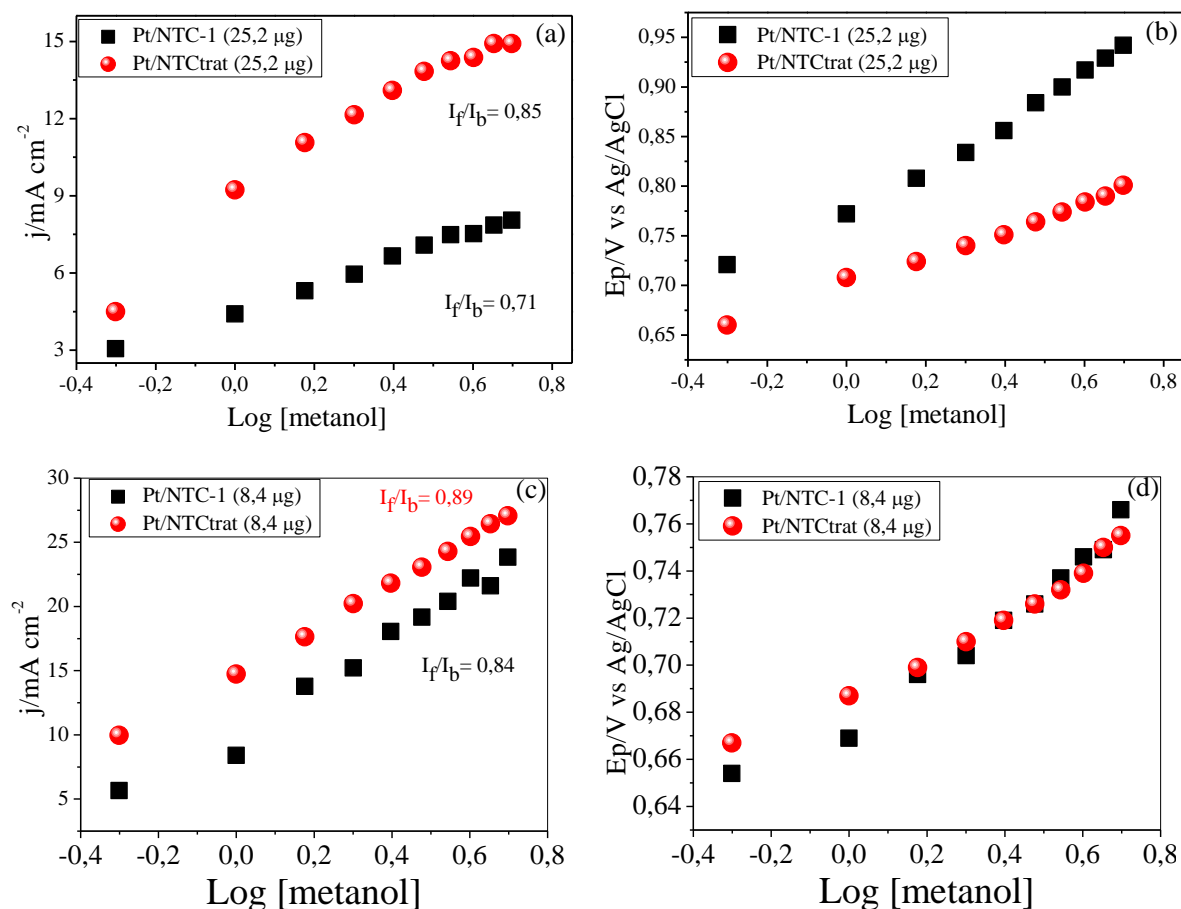
atribuído à presença dos grupos funcionais (carboxila, hidroxila) na superfície dos NTCs, que aumentam o número de defeitos nos nanocompósitos e os tornam mais reativos.

Além disso, os grupos funcionais podem fornecer os oxigênios necessários à oxidação do CO adsorvido nos sítios ativos da platina e desta forma, diminuir o envenenamento destes sítios através de um mecanismo bifuncional semelhante ao que seria produzido por um segundo metal na amostra (Ru, por exemplo). Este processo pode ser descrito pela equação 14.<sup>[156-158]</sup>



Estes NTCs contendo defeitos gerados pelos grupos funcionais têm alta reatividade e facilidade de oxidação a baixos potenciais. Durante medidas de voltametria cíclica os grupos contendo oxigênio fornecem defeitos continuamente aos NTCs para suprir os que estão sendo consumidos.<sup>[156]</sup> Estas conclusões são confirmadas pelas relações  $I_f/I_b$  maiores nos nanocompósitos produzidos com tratamento ácido, além da oxidação em menores potenciais. Este aumento nestas relações e o deslocamento dos potenciais demonstram que os mesmos têm maior atividade catalítica com menor envenenamento dos sítios ativos. Estudos complementares precisam ser realizados futuramente, para avaliação mais detalhada deste comportamento. Entretanto, Halder *et al*<sup>[157]</sup> apresentam resultados de medidas de XPS do nanocompósito (Pt-NTC) utilizado em seu trabalho e relatam que mesmo após 200 ciclos de varredura realizadas por voltametria cíclica, não encontraram alterações no estado metálico da Pt confirmando a sua estabilidade e a manutenção da sua atividade catalítica. Chen *et al*<sup>[156]</sup> também relatam que para o catalisador produzido com nanotubos submetidos ao tratamento ácido mantiveram, após 500 ciclos de varredura 95,2 % da atividade referente ao primeiro ciclo.

A Figura 50 mostra os gráficos comparativos das correntes de picos e potenciais de picos em função de log das concentrações de metanol com base nos eletrodos com 8,4 µg e 25,2 µg dos nanocompósitos **Pt/NTC-1** e **Pt/NTCtrat** sintetizados nas mesmas condições experimentais.



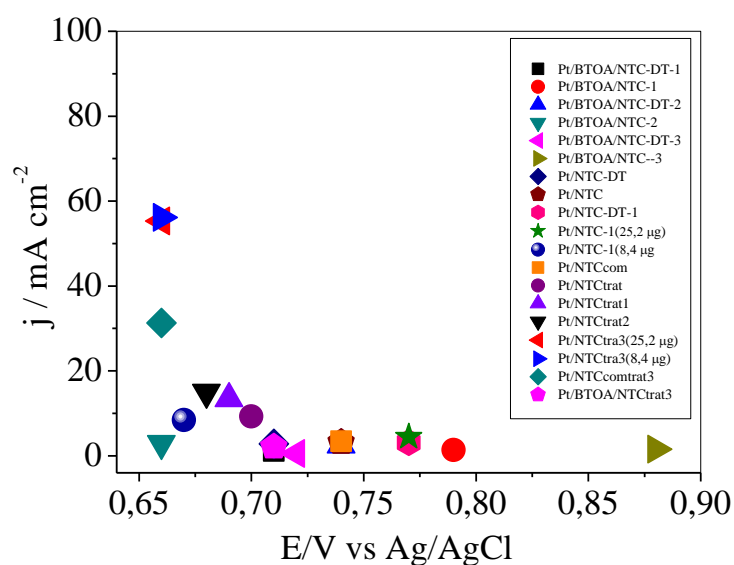
**Figura 50.** Gráficos de corrente de pico vs log da concentração de metanol (a e c) e potencial de pico vs log da concentração de metanol (b e d) na oxidação de 0,5 a 5,0 mol L<sup>-1</sup> de metanol para 25,2 e 8,4  $\mu\text{g}$  dos nanocompósitos **Pt/NTC-1** e **Pt/NTCtrat** em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> vs Ag/AgCl.

Na Figura 50a (modificado com 5,2  $\mu\text{g}$ ) e 50c (modificado com 8,4  $\mu\text{g}$ ) pode-se constatar que as correntes de pico para o nanocompósito **Pt/NTCtrat** são maiores que para o nanocompósito **Pt/NTC-1**. Estes resultados são atribuídos à maior facilidade do nanocompósito com NTC tratado em oxidar o álcool, conforme os valores das relações entre as correntes de pico na varredura direta ( $I_f$ ) e varredura reversa ( $I_b$ ) demonstram. Na oxidação com modificação de 25,2  $\mu\text{g}$  no eletrodo de carbono vítreo, estes valores são 0,85 para o nanocompósito com NTC tratado e 0,71 para o não tratado. Para as deposições com 8,4  $\mu\text{g}$  os valores são, respectivamente, 0,89 e 0,84. Nas Figuras 50b e 50d estão plotados os valores dos potenciais de pico em função de log da concentração de metanol. Na Figura 50b (25,2  $\mu\text{g}$ ) pode-se perceber que potencial de oxidação é bem menor no nanocompósito com NTC tratado que o nanocompósito com NTC não tratado. Na Figura 50d (8,4  $\mu\text{g}$ ), nota-se que a diferença não é expressiva e que a

oxidação do não tratado ocorre em potenciais menores, mas como aumento da concentração de metanol percebe-se que após a quinta adição o nanocompósito com NTC tratado apresenta uma tendência de oxidar o metanol em potenciais menores.

Esses resultados tanto para correntes quanto para potenciais de pico, indicam que a cinética de adsorção e oxidação do metanol no nanocompósito com NTC tratado é mais eficiente. Este fato pode ser atribuído ao menor envenenamento dos sítios da Pt por CO, que justifica os maiores valores de corrente de pico em menores potenciais. Os NTCs tratados, conforme trabalhos já desenvolvidos no grupo (GQM) apresentam grande número de grupos funcionais, aproximadamente 54% (46 % de C sp<sup>2</sup>), principalmente carboxilas e hidroxilas. Para comparação, os grupos funcionais nos nanotubos de carbono não tratados correspondem a 28% (72 % C sp<sup>2</sup>), resultados estes obtidos por medidas por XPS.<sup>[159]</sup>

Para finalizar, um grande número de amostras foi preparado neste trabalho, variando forma de preparação, razão Pt/NTC, tipo de NTC e tratamento do NTC, além da forma de modificação dos eletrodos. Um gráfico comparativo no que diz respeito à densidade de corrente gerada na oxidação do metanol, para todas as amostras, encontra-se na Figura 51.



**Figura 51.** Gráfico de densidade de corrente vs potencial de pico na oxidação de 1,0 mol L<sup>-1</sup> de metanol para os nanocompósitos sintetizados.

Como discutido anteriormente e que pode ser observado na Figura 51, às melhores respostas (densidade de corrente e menor potencial) são apresentadas pelos nanocompósitos preparados a partir dos NTCs produzidos no grupo com tratamento ácido. Este comportamento confirma a importância da presença do ferro e do tratamento ácido para as respostas eletroquímicas dos mesmos. Nota-se também a existência de uma razão ótima Pt/NTC, aqui encontrada na amostra **Pt/NTCtrat3** e que neste nanocompósito, o volume da dispersão utilizada na modificação do eletrodo base não foi significativa.

Com o objetivo de comparar as respostas obtidas com os nanocompósitos produzidos neste trabalho, com valores da literatura, realizou-se uma pesquisa e alguns destes resultados, tanto para a oxidação do metanol quanto do etanol estão mostrados nas Tabelas 8 e 9.

**Tabela 8.** Comparação das densidades de corrente na oxidação de metanol para os nanocompósitos utilizados neste trabalho com a literatura.

j, para o pico anódico (mA cm <sup>2</sup> )	Amostra	Referência
<b>0,809</b>	Pt/C	<b>Adv. Funct. Mater.</b> , v. 20, p.3742-3746, 2010. <sup>[160]</sup>
<b>1,4</b>	Ti/Pt	<b>J. Power Sources.</b> , v. 158, p.164-168, 2006. <sup>[20]</sup>
<b>2,53</b>	Pt/graphene	<b>J. Phys. Chem., C</b> , 115, 15639–15645, 2011. <sup>[161]</sup>
<b>13.6</b>	Pt/B-CNT	<b>Phys. Chem. Chem. Phys.</b> , n.14, 13910–13913, 2012. <sup>[162]</sup>
<b>7,52</b> <b>17,3</b>	Pt/graphite Pt/CNTs/graphite	<b>Mater. Chem. Phys.</b> , v. 85, p.396-401, 2004. <sup>[3]</sup>
<b>8,46</b>	Pt/NTC-1	NTC do grupo
<b>10,3</b> <b>24,9</b>	Pt/C Pt/ACF(Activated carbon fiber)	<b>J. Power Sources.</b> , v. 175, p.166-174, 2008. <sup>[163]</sup>
<b>19,1 / 16,5</b> <b>9,76 / 5,23</b> <b>6,33 / 2,32</b>	Pt-graphene / Pt-Ru-graphene Pt-CB / Pt-Ru-CB Pt-graphite / Pt-Ru-graphite	<b>Carbon</b> , v. 48, p. 781 –787, 2010. <sup>[164]</sup>
<b>56,1</b>	Pt/NTCtrat3	NTCtrat do grupo
<b>60,4</b> <b>155,6</b>	Pt-SnOx/AO-MWCNTs Pt-SnOx/HQ-MWCNTs	<b>Appl. Surf. Sci.</b> , v. 257, p.7968-7974, 2011. <sup>[7]</sup>

As Tabelas 8 e 9 mostram que os valores obtidos, principalmente para o nanocompósito **Pt/NTCtrat3** são muito significativos e estão entre os melhores encontrados na literatura.

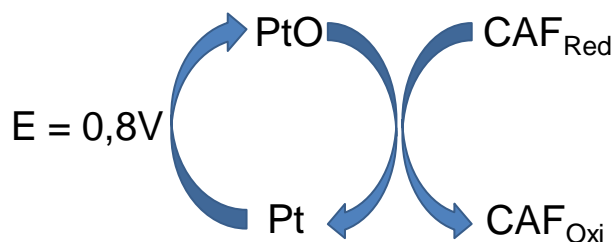
**Tabela 9.** Comparação das densidades de corrente na oxidação de etanol para os nanocompósitos utilizados neste trabalho com a literatura.

<b>j, para o 1º pico anódico (mA cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>Amostra</b>	<b>Referência</b>
0.59 0,73	Pt/RGO Pt-Cu/RGO	<b>Int. J. Hydrogen Energy.</b> , v. 38, p.14242-14249, 2013. <sup>[165]</sup>
1,55	PtSn/MWNTs	<b>Int. J. Hydrogen Energy.</b> , 35. 1339-1346. 2010. <sup>[166]</sup>
3,79	Pt/NTC-1	NTC do grupo
19,5 56,2	Pt/C Pt1Sn1/C	<b>Appl. Catal.</b> , 46. 273–285. 2007. <sup>[57]</sup>
10,3	Pt <sub>50</sub> Sn <sub>50</sub>	<b>J. Electrochem. Soc.</b> , 154. v. 154, p.B876-B882, 2007. <sup>[15]</sup>
10,8 44,5 67,7	Pt-Re/C (20:20), Pt-Sn/C (20:20) Pt-Re-Sn/C(20:5:15)	<b>Int. J. Hydrogen Energy.</b> , 37. 4597-4605. 2012. <sup>[167]</sup>
9.04 12.1 12.6 27.3 20.6	Pt/C (40) Pt-Sn/C (20:20) Pt-Ir/C (20:20) Pt-Ir-Sn/C (20:10:10) Pt-Ir-Sn/C (10:15:15)	<b>Int. J. Hydrogen Energy.</b> , 36 14884-14897, 2011. <sup>[168]</sup>
53.69	PtRu/POB-MWCMTs	<b>Appl. Catal., B.</b> , v. 121–122, p.57-64, 2012. <sup>[169]</sup>
79,78	Pt/NTCtrat3	NTCtrat do grupo
80	Pt <sub>80</sub> Sn <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> /C	<b>Appl. Catal., B.</b> , v. 130– 131 305– 313, 2013. <sup>[9]</sup>
130	Pt–Ru/MWNT	<b>Int. J. Hydrogen Energy.</b> , 33, 427-433, 2008. <sup>[170]</sup>
55 27 183	Pt/C PdCu/3DGF Pt/PdCu/3DGF	<b>Adv. Mater.</b> , v. 24, n. 40 p.5493-5498, 2012. <sup>[171]</sup>



#### 4.1.7 Sensor eletroquímico para cafeína

A proposta de determinação da cafeína, neste trabalho é através de um sistema misto eletroquímico-químico (EC'), conforme proposto por Caetano<sup>[58, 172]</sup> e que pode ser observado na Figura 52.



**Figura 52.** Mecanismo eletroquímico para oxidação da cafeína no sistema proposto (adaptado da referência).<sup>[172]</sup>

Este processo pode ser descrito em duas etapas: na primeira ocorre a oxidação com formação de óxidos de platina através de um potencial aplicado no eletrodo de carbono vítreo modificado com o nanocompósito, e na segunda ocorre a oxidação química da cafeína catalisada pelo óxido de platina formado na superfície do eletrodo e este processo consequentemente, levará a uma diminuição na corrente catódica do óxido. Conforme já discutido, a oxidação da cafeína ocorre em potenciais elevados (1,5 V vs Ag/AgCl). No processo, aqui descrito, espera-se que ocorra uma diminuição destes potenciais de oxidação. Habitualmente, estes óxidos são representados como  $PtO_x \cdot nH_2O / Pt(OH)_y \cdot nH_2O$ , onde os valores de  $x = 1$  e  $y = 2, 4$ . Isto é possível, pois na  $Pt$  pode ocorrer oxidação com diferentes coordenações e estados de oxidação.

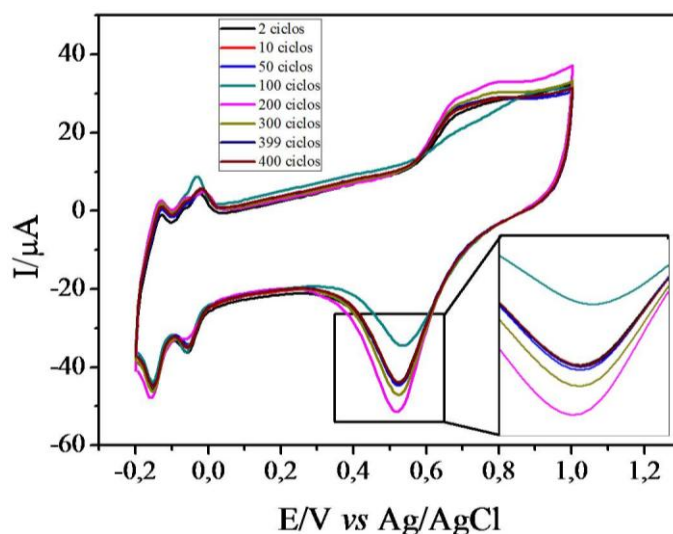
Neste trabalho, foram escolhidos os dois nanocompósitos que apresentaram os melhores resultados frente à oxidação dos alcoóis (**Pt/NTC-1** produzido com NTCs sem tratamento ácido e **Pt/NTCtrat3**, com o NTC tratado) para avaliar a determinação da cafeína.

É conhecido que na platina, entre 0,5 e 1,0 V, ocorre a adsorção da água que acima deste potencial é oxidada formando os óxidos-hidróxidos correspondentes, descritos de forma resumida na reação:



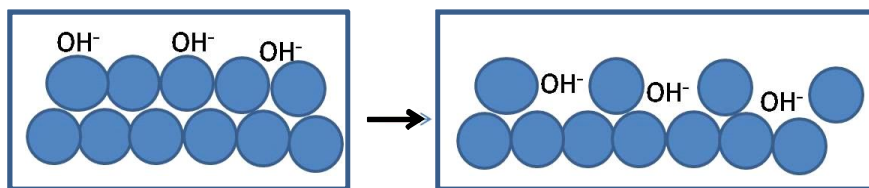
Portanto, o eletrodo de carbono vítreo modificado com os nanocompósitos, foi inicialmente submetido a um processo de pré-tratamento, para avaliar o número de ciclos necessários à estruturação e estabilização da corrente da platina referente ao processo citado.

O eletrodo modificado com os nanocompósitos foi submetido a sucessivos ciclos de varredura entre  $-0,2$  e  $1,0$  V vs Ag/AgCl na presença do eletrólito suporte, para avaliar o número de ciclos necessários para que a variação de corrente fosse mínima ou nula. Como pode ser observado na Figura 53, para o eletrodo modificado com a dispersão do nanocompósito **Pt/NTCtrat3**, a partir de 400 ciclos, pode-se considerar que as variações de corrente são negligenciáveis. Para a modificação com o nanocompósito **Pt/NTC-1** o comportamento foi idêntico.



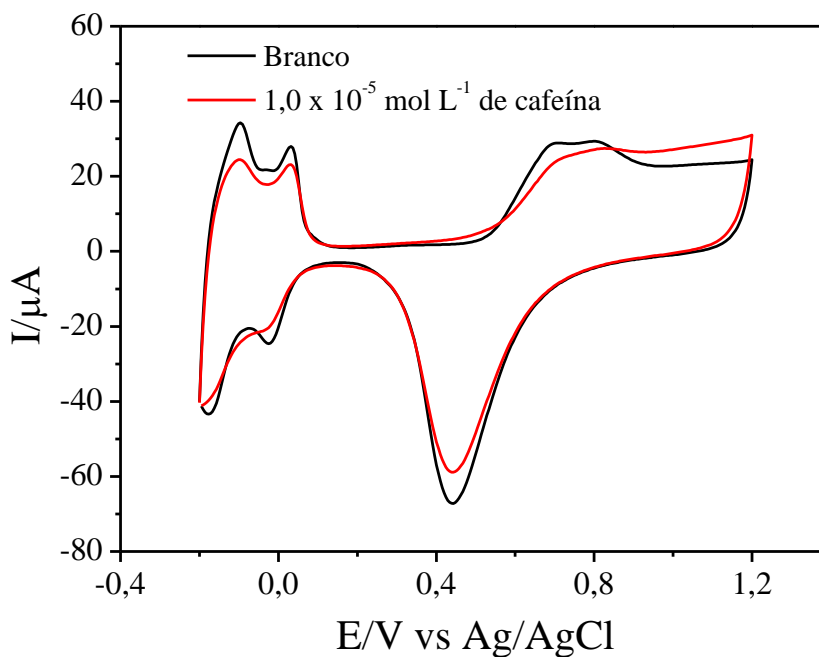
**Figura 53.** Variação da corrente de pico anódica com sucessivas ciclagens em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vs Ag/AgCl à  $50 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Este decréscimo de corrente que ocorre de forma mais intensa nos primeiros ciclos é atribuído a remoção de impurezas na superfície da platina e a reconstrução da mesma com a geração de grupamentos hidroxilas adsorvidos de forma irreversível que bloqueiam a eletroatividade de alguns dos átomos de platina. A Figura 54 apresenta um esquema desta reconstrução superficial.



**Figura 54.** Reconstrução superficial da platina, quando submetida às sucessivas ciclagens. Em azul estão representados os átomos de platina da interface eletrodo-solução.<sup>[58]</sup>

Após a estabilização da corrente, o eletrodo modificado com o nanocompósito **Pt/NTC-1** foi avaliado em relação à presença da cafeína, como pode ser observado na Figura 55.

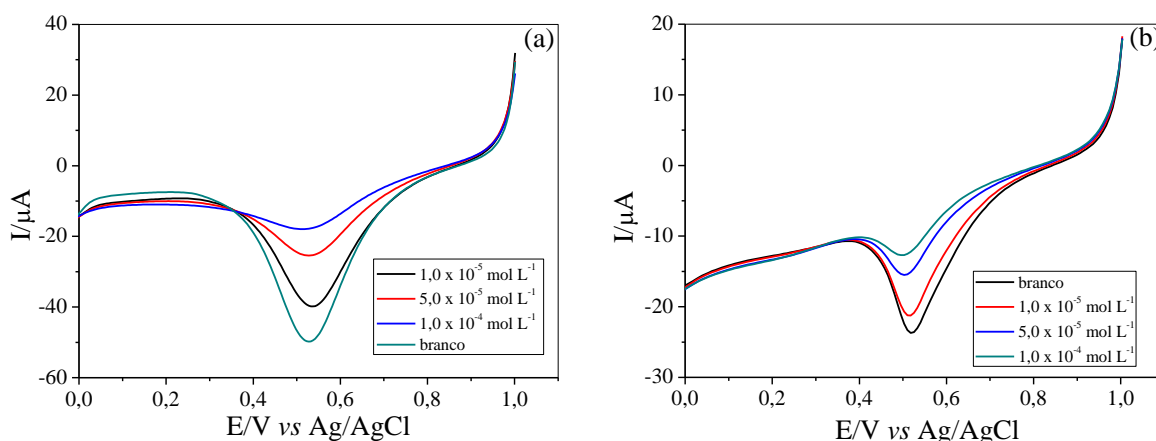


**Figura 55.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com o nanocompósito **Pt/NTC-1**; na ausência e na presença de cafeína em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  com velocidade de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  vs Ag/AgCl.

A Figura 55, mostra que existe um incremento no valor da corrente de pico anódica ( $\Delta I \cong 6,84 \text{ } \mu\text{A}$ ), na presença de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de cafeína em solução. Este comportamento sugere uma influência no processo de oxidação da

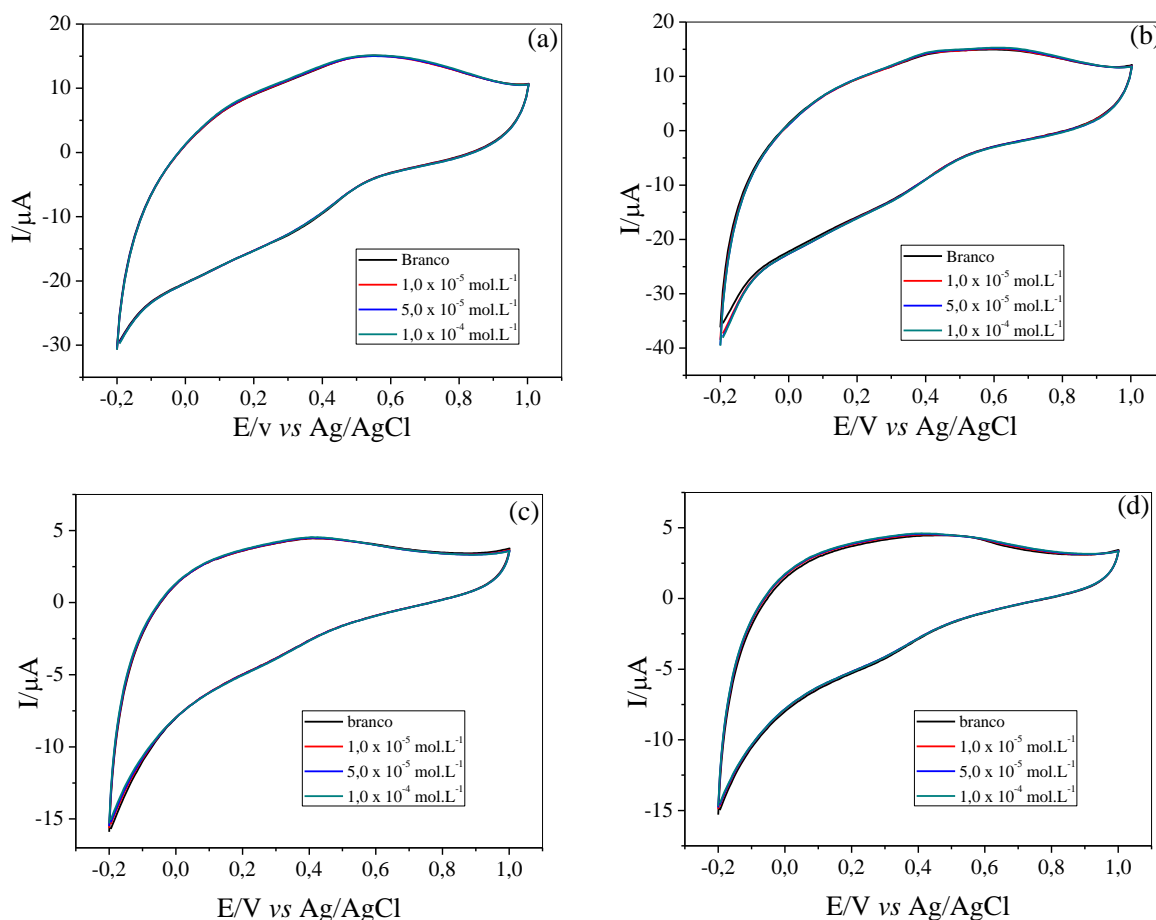
cafeína pelo óxido de platina formado na superfície do eletrodo. Para o nanocompósito **Pt/NTCtrat3** o comportamento foi semelhante.

Para avaliar o comportamento do eletrodo de carbono vítreo modificado com os nanocompósitos escolhidos para realizar a oxidação da cafeína, foram realizadas medidas de voltametria linear na ausência e na presença da cafeína. Os resultados destas medidas são mostrados na Figura 56.



**Figura 56.** Voltamogramas lineares do eletrodo de carbono vítreo modificado com os nanocompósitos, (a) **Pt/NTC-1**; (b) **Pt/NTCtrat3** na ausência e na presença de cafeína em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  com velocidade de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  vs Ag/AgCl.

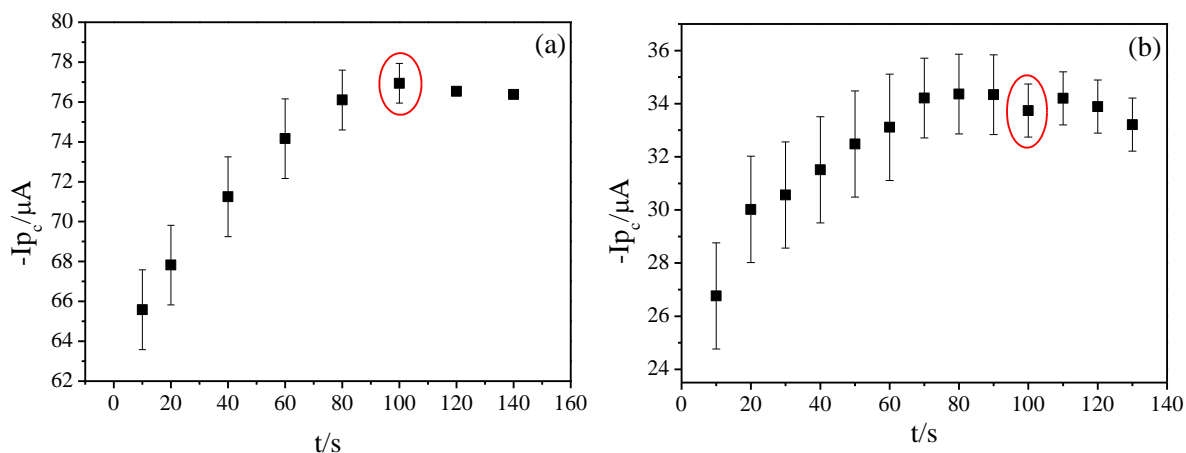
Como observado nos voltamogramas mostrados na Figura 55, os dois nanocompósitos apresentaram uma significativa diminuição na corrente catódica na região de redução do óxido na presença de concentrações sucessivas de cafeína. Este comportamento mostra que o óxido de platina está sendo consumido, indicando a existência de uma reação de oxidação química da cafeína pelo óxido gerado na platina. Para confirmar que a resposta frente à oxidação da cafeína deve-se à presença dos nanocompósitos, foram realizados testes adicionais com o eletrodo de carbono vítreo sem modificação e modificado com os NTCs e com Nafion, mostrados na Figura 57.



**Figura 57.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com os **NTCs**, (a) sem tratamento; (b) com tratamento; (c) eletrodo base de carbono vítreo e (d) eletrodo de carbono vítreo modificado com Nafion, na ausência e na presença de cafeína em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  com velocidade de  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  vs Ag/AgCl.

Os voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 56 confirmam que as respostas ocorrem devido aos nanocompósitos incorporados ao eletrodo de carbono vítreo, pois em nenhum dos casos houve alterações frente à presença da cafeína.

Para se estabelecer o melhor tempo de condicionamento na formação do óxido na presença da cafeína, tempos compreendidos entre 10 e 140 segundos com polarização em  $1,2 \text{ V vs Ag/AgCl}$  foram testados para fixar o valor onde a formação do óxido é mais estável e reproduzível. A Figura 58 mostra o resultado destas medidas.



**Figura 58.** Valores de tempo de condicionamento do eletrodo de carbono vítreo modificado com os nanocompósitos, (a) **Pt/NTC-1**; (b) **Pt/NTCtrat3** e a corrente gerada pela formação dos óxidos em presença de  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de cafeína.

A partir de 100 s, as correntes atingem um valor que foi considerado apropriado para as condições experimentais de trabalho. Este valor foi então escolhido para as demais medidas realizadas utilizando-se voltametria linear.

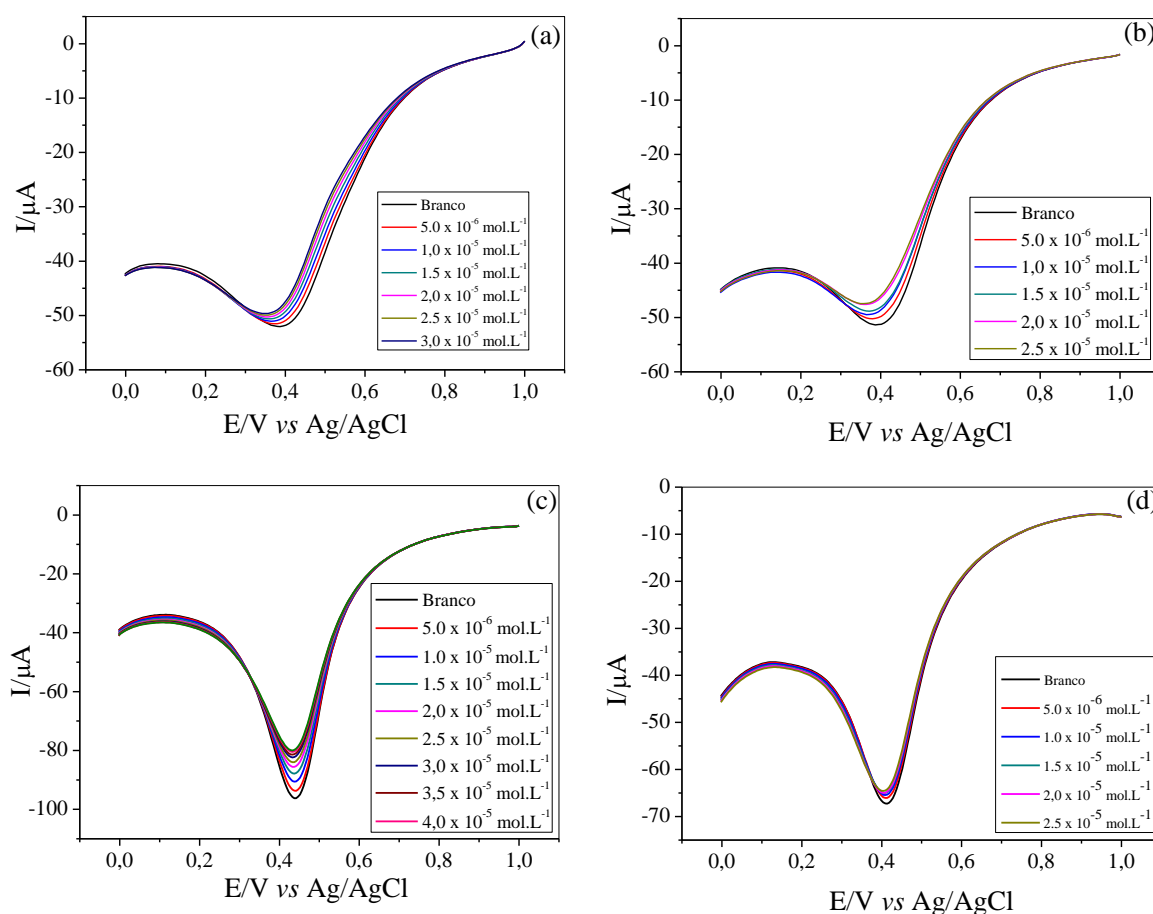
Para avaliar o melhor potencial de condicionamento do eletrodo modificado com os nanocompósitos, realizou-se um estudo com os mesmos entre 1,0 e 1,3 V que são mostrados na Figura 59.

Para estes potenciais de condicionamento dos eletrodos modificados, as sensibilidades são mostradas na Tabela 10.

**Tabela 10.** Potenciais de condicionamento dos eletrodos modificados e a sensibilidade nestes potenciais.

Potencial / V	Sensibilidade / mA (mol L <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup>
1,0	120
1,1	280
1,2	422
1,3	130

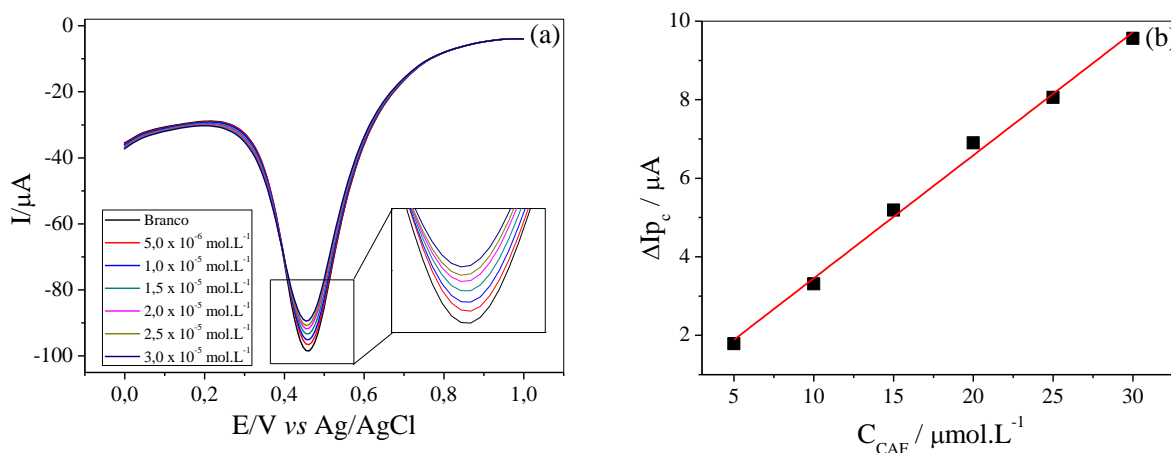
Pode-se perceber pelos perfis e respostas mostradas nos voltamogramas característicos (Figura 59) que o melhor potencial de condicionamento foi de 1,2 V, pois o mesmo apresentou variação de corrente importante entre a medida realizada sem e na presença da cafeína, com possibilidade de uma maior variação de concentração da mesma, além de uma maior sensibilidade. Portanto, este potencial de condicionamento foi então adotado para todas as medidas realizadas na sequência.



**Figura 59.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo modificado com dispersão do nanocompósito **Pt/NTCtrat3**, (a) 1,0 V; (b) 1,1 V; (c) 1,2 V e (d) 1,3 V, na ausência e na presença de cafeína em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,10 mol  $\text{L}^{-1}$  com varredura catódica entre 1,0 – 0 V na velocidade de 50  $\text{mV.s}^{-1}$  vs Ag/AgCl.

Para obtenção das curvas analíticas para a cafeína, realizaram-se varreduras lineares no sentido catódico entre 1,0 V e 0 V na presença de concentrações crescentes da mesma. Para tal, antes de cada varredura, aplicou-se ao eletrodo modificado com os nanocompósitos um potencial de + 1,2 V vs

Ag/AgCl durante 100 s, para garantir a formação do óxido na superfície da platina, óxido este importante para a oxidação da cafeína. A Figura 60 mostra a variação da corrente de pico catódica com sucessivas adições de uma solução estoque de cafeína  $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  para o nanocompósito **Pt/NTC-1** e a curva analítica obtida a partir das adições sucessivas da cafeína.

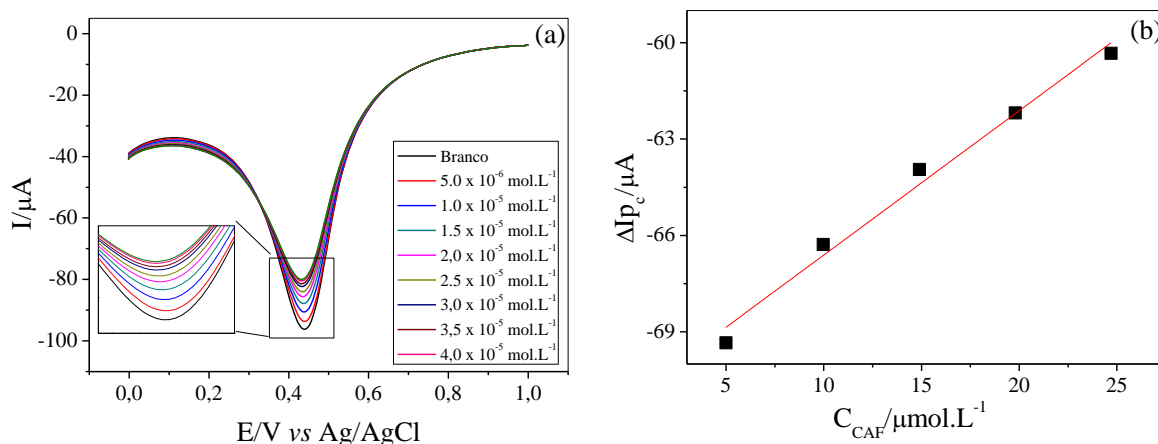


**Figura 60.** (a) Voltamogramas lineares para sucessivas adições de cafeína para o eletrodo modificado com nanocompósito **Pt/NTC-1** em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  à  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  vs Ag/AgCl; (b) curva analítica obtida com a corrente de pico catódica de sucessivas adições de cafeína entre  $5,0 \times 10^{-6}$  e  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Neste caso plotou-se a variação da corrente catódica em relação às concentrações de cafeína. A curva analítica obtida foi linear no intervalo de concentração de cafeína entre  $5,0 \times 10^{-6}$  e  $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  ( $\Delta I(\mu\text{A}) = 0,3206 + 0,3132 \times C_{CAF} (\text{mol L}^{-1})$  com  $r = 0,9972$ ) com um limite de detecção de  $3,6 \times 10^{-6}$  (3 branco/inclinação).<sup>[173]</sup>

Adições sucessivas de cafeína para o nanocompósito **Pt/NTCtrat3** são mostradas na Figura 61, onde se nota que foi possível uma variação de concentração um pouco maior, compreendida entre  $5,0 \times 10^{-6}$  e  $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  com sucessivas adições da solução estoque de cafeína  $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .





**Figura 61.** (a) Voltamogramas lineares para sucessivas adições de cafeína para o eletrodo modificado com o nanocompósito **Pt/NTCtrat3** em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  à  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  vs Ag/AgCl; (b) curva analítica obtida com a corrente de pico catódica de sucessivas adições de cafeína entre  $5,0 \times 10^{-6}$  e  $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Entretanto, a faixa foi mais linear nas adições compreendidas entre  $5,0 \times 10^{-6}$  e  $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de cafeína ( $\Delta I(\mu\text{A}) = -71,1 + 0,449 \times C_{\text{CAF}} (\text{mol L}^{-1})$  com  $r = 0,991$ ) com um limite de detecção de  $5,4 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ . No entanto, quando se leva em consideração toda a faixa de concentração da cafeína, ocorre uma diminuição de sensibilidade em relação ao analito nas concentrações maiores.

A Tabela 11 apresenta os resultados sumarizados para o eletrodo modificado com os dois nanocompósitos estudados.

**Tabela 11.** Comparação das figuras de mérito do eletrodo modificado com os dois nanocompósitos.

Eletrodo modificado	Sensibilidade ( $\text{mA (mol L}^{-1})^{-1}$ )	LD ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Faixa Linear ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )
<b>Pt/NTC-1</b>	313	3,6	5 - 30
<b>Pt/NTCtrat3</b>	449	0,54	5 - 25
<b>Pt/NTCtrat3</b>	422	0,58	5 - 40

Nesta Tabela é possível observar que o eletrodo modificado com o nanocompósito **Pt/NTCtrat3** apresenta maior sensibilidade e menor limite de

detecção em todas as situações analisadas em relação ao modificado com **Pt/NTC-1**. Embora ambos apresentem potencialidade para detecção da cafeína, fica claro pelos valores determinados que a sensibilidade e o limite de detecção são melhores para o nanocompósito **Pt/NTCtrat3**.

Em razão de que todas as medidas de voltametria, na ausência e na presença da cafeína, foram realizadas na presença do oxigênio (sem desaerar), realizou-se um estudo para avaliar o comportamento do eletrodo modificado com o nanocompósito **Pt/NTC-1** na presença e na ausência do oxigênio e os resultados são mostrados em valores de sensibilidade. Para a medida realizada na presença do oxigênio o valor calculado foi de  $480 \text{ mA (mol L}^{-1})^{-1}$  e para a medida realizada na ausência do oxigênio o valor determinado foi de  $520 \text{ mA (mol L}^{-1})^{-1}$ , diferença entre eles de apenas 7,7 %, confirmando que a presença do oxigênio durante à realização das medidas não apresenta resultados significativos.

Para avaliar a resposta dos nanocompósitos frente à adição e recuperação de amostras de cafeína, realizou-se um estudo com adições de uma concentração conhecida de cafeína a partir da amostra ( $4,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) e a consequente determinação da concentração da cafeína obtida, através da extrapolação da reta.

A Tabela 12 apresenta os resultados destas adições e recuperações para valores de concentração de cafeína adicionados à solução do eletrólito durante medidas de voltametria linear no sentido catódico.

Conforme pode ser observado na Tabela 12, as percentagens de recuperação variaram entre 99,6 e 100,5 % para o nanocompósito **Pt/NTC-1** e entre 98,5 e 101 % para o nanocompósito **Pt/NTCtrat3**, indicando que ambos podem ser utilizados na determinação da cafeína no procedimento proposto.

Os dois nanocompósitos apresentaram limites de detecção de  $3,6 \times 10^{-6}$  e  $5,4 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ . Estes valores são suficientes para se detectar cafeína em amostras reais (matrizes mais complexas), usualmente comercializados como: chá, café, refrigerante e bebida energética.

**Tabela 12.** Valores de adição e recuperação para amostras padrões de cafeína nos nanocompósitos utilizados.

<b>Nanocompósito</b>	<b>Concentração adicionada (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração recuperada (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Recuperação (%)</b>
<b>Pt/NTC-1</b>	$5,0 \times 10^{-6}$	$4,98 \times 10^{-6}$	99,6
<b>Pt/NTC-1</b>	$5,0 \times 10^{-6}$	$5,02 \times 10^{-6}$	100,5
<b>Pt/NTCtrat3</b>	$5,0 \times 10^{-6}$	$4,92 \times 10^{-6}$	98,5
<b>Pt/NTCtrat3</b>	$5,0 \times 10^{-6}$	$5,05 \times 10^{-6}$	101

Entretanto, quando se realizaram testes com estas matrizes, os mesmos mostraram a necessidade de um tratamento prévio das mesmas devido à presença de interferentes. No entanto, os mesmos podem ser utilizados para analisar amostras padrões (matrizes simples), como por exemplo, testes em amostras puras de cafeína comercializadas pela indústria.

## 5 CONCLUSÕES

De uma maneira geral pode-se concluir que os principais objetivos propostos neste trabalho foram alcançados de um modo satisfatório. A sistemática proposta foi eficiente na preparação de diferentes nanocompósitos NTC/Pt, embora na maioria dos mesmos houve certa agregação das nanopartículas de platina sobre a superfície dos nanotubos de carbono. Os nanocompósitos se mostraram eficientes nas duas aplicações propostas, tanto na eletrooxidação de álcoois como na utilização como sensor de cafeína. Foi possível também correlacionar as respostas nestas aplicações com as características dos nanocompósitos como presença de grupos funcionais nos nanotubos de carbono, tamanho médio das nanopartículas de platina e presença ou não de passivante.

De uma maneira pontual, as principais conclusões relacionadas ao trabalho são as seguintes:

- (i) a formação dos nanocompósitos *“in situ”* pelo método bifásico se mostrou eficiente com a incorporação das partículas de platina aos nanotubos de carbono;
- (ii) através de DRX detectou-se um crescimento preferencial das nanopartículas nos nanocompósitos, no sentido da orientação dos planos (111) em relação aos planos (200);
- (iii) as nanopartículas dos nanocompósitos não passivados são maiores que as dos passivados e apresentam maiores densidades de corrente, pois os sítios da platina estão mais acessíveis aos álcoois;
- (iv) a quantidade da dispersão do nanocompósito (6 e 2  $\mu\text{L}$ ) usada na modificação dos eletrodos tem influência significativa na sua resposta eletroquímica;

(v) o eletrodo modificado com 2  $\mu\text{L}$  da dispersão do nanocompósito **Pt/NTC-1** dentre, os preparados com nanotubo de carbono pristine (não tratado), apresentou as maiores densidades de corrente, provavelmente por apresentar menor quantidade de Pt incorporada e esta ao mesmo tempo se encontrar melhor distribuída (mais homogênea);

(vi) o eletrodo modificado com 2 e 6  $\mu\text{L}$  da dispersão do nanocompósito **Pt/NTCtrat3** propiciou as maiores densidades de corrente, na oxidação de alcoóis, entre os nanocompósitos preparados com nanotubos de carbono tratados, provavelmente por apresentar melhor relação entre quantidade de platina incorporada e massa de nanotubos de carbono, e ao mesmo tempo as nanopartículas de platina se encontrarem melhor distribuídas (mais homogênea);

(vii) medidas de voltametria cíclica mostraram melhores respostas eletroquímicas na oxidação de metanol e etanol para os nanocompósitos produzidos com nanotubos de carbono com tratamento ácido, devido à presença dos grupos funcionais que atuam como um segundo metal, antecipando o potencial de oxidação do CO e evitando o envenenamento dos sítios da platina (sistema bifuncional).

(viii) os estudos realizados mostraram a potencialidade de utilização do eletrodo modificado com os nanocompósitos **Pt/NTC-1** e **Pt/NTCtrat3** para determinação de cafeína em matrizes simples. Em matrizes mais complexas, no entanto é necessário tratamento prévio para eliminar a presença dos interferentes.

(ix) assim como no caso da oxidação dos alcoóis, também na aplicação como sensor o nanocompósito **Pt/NTCtrat3** apresentou melhores resultados, com menor limite de detecção e maior sensibilidade. Estes resultados confirmam a importância do tratamento ácido dos nanotubos de carbono antes da síntese dos nanocompósitos.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LINARDI, M., Introdução à Ciência e tecnologia de Células a Combustível. **Artliber Editora Ltda.**, v., p.152 pág., 2010.
- [2] CHEN, L., LU, G., Hydrothermal synthesis of size-dependent Pt in Pt/MWCNTs nanocomposites for methanol electro-oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 53, p.4316-4323, 2008.
- [3] HE, Z., CHEN, J., LIU, D., TANG, H., DENG, W., KUANG, Y., Deposition and electrocatalytic properties of platinum nanoparticles on carbon nanotubes for methanol electrooxidation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 85, p.396-401, 2004.
- [4] LEMOS, S. G., OLIVEIRA, R. T. S., SANTOS, M. C., NASCENTE, P. A. P., BULHÕES, L. O. S., PEREIRA, E. C., Electrocatalysis of methanol, ethanol and formic acid using a Ru/Pt metallic bilayer. **Journal of Power Sources**, v. 163, p.695-701, 2007.
- [5] STEELE, B. C. H., HEINZEL, A., Materials for fuel-cell technologies. **Nature**, v. 414, p.345-352, 2001.
- [6] VILLULLAS, M. H. T., E. A.; GONZÁLEZ, E. R. , Células a combustível: Energia limpa a partir de fntes renováveis. **Química Nova na Escola**, v. 15, 2002.
- [7] HU, C., CAO, Y., YANG, L., BAI, Z., GUO, Y., WANG, K., XU, P., ZHOU, J., Preparation of highly dispersed Pt-SnOx nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes for methanol oxidation. **Applied Surface Science**, v. 257, p.7968-7974, 2011.
- [8] ABIDA, B., CHIRCHI, L., BARANTON, S., NAPPORN, T. W., KOCHKAR, H., LÉGER, J.-M., GHORBEL, A., Preparation and characterization of Pt/TiO2 nanotubes catalyst for methanol electro-oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106, p.609-615, 2011.

- [9] BEYHAN, S., LÉGER, J.-M., KADIRGAN, F., Pronounced synergetic effect of the nano-sized PtSnNi/C catalyst for ethanol oxidation in direct ethanol fuel cell. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 130–131, p.305-313, 2013.
- [10] KIM, D. W. L., J. S. ; LEE G. S. ; OVERZET, L.; KOZLOV, M.; ALIEV , A. E.; PARK , Y. W.; YANG, D. J. , Carbon nanotubes based methanol sensor for fuel cells application. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 6., p.3608-3613, 2006.
- [11] KHAN, A. S. A. A., R.; MIRZA, M. L., Electro-oxidation of methanol on Fuel Cell Catalyst and Evaluation of their Catalytic Activities by Cyclic Voltammetry. **J. Chem. Soc. Pak.**, v. 30, 2008.
- [12] SANTASALO-AARNIO, A., KWON, Y., AHLBERG, E., KONTTURI, K., KALLIO, T., KOPER, M. T. M., Comparison of methanol, ethanol and iso-propanol oxidation on Pt and Pd electrodes in alkaline media studied by HPLC. **Electrochemistry Communications**, v. 13, p.466-469, 2011.
- [13] BATISTA, E. A., MALPASS, G. R. P., MOTHEO, A. J., IWASITA, T., New insight into the pathways of methanol oxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 5, p.843-846, 2003.
- [14] SCHEIJEN, F., BELTRAMO, G., HOEPPENER, S., HOUSMANS, T., KOPER, M., The electrooxidation of small organic molecules on platinum nanoparticles supported on gold: influence of platinum deposition procedure. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, p.483-495, 2008.
- [15] BOMMERSBACH, P., MOHAMEDI, M., GUAY, D., Electro-oxidation of Ethanol at Sputter-Deposited Platinum--Tin Catalysts. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, p.B876-B882, 2007.
- [16] CAMARA, G. A., DE LIMA, R. B., IWASITA, T., Catalysis of ethanol electrooxidation by PtRu: the influence of catalyst composition. **Electrochemistry Communications**, v. 6, p.812-815, 2004.

- [17] CAMARA, G. A., IWASITA, T., Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 578, p.315-321, 2005.
- [18] BLANCO, T. C., PIERNA, A. R., BARROSO, J., Ethanol and CO electro-oxidation with amorphous alloys as electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 196, p.4337-4341, 2011.
- [19] FERREIRA JR, R. S., OLIVEIRA, V. R., REIS, R. G. C. S., MAIA, G., CAMARA, G. A., Preliminary study of ethanol electrooxidation in the presence of sulfate on polycrystalline platinum. **Journal of Power Sources**, v. 185, p.853-856, 2008.
- [20] FREITAS, R. G., SANTOS, M. C., OLIVEIRA, R. T. S., BULHÕES, L. O. S., PEREIRA, E. C., Methanol and ethanol electrooxidation using Pt electrodes prepared by the polymeric precursor method. **Journal of Power Sources**, v. 158, p.164-168, 2006.
- [21] TERANISHI, T., HOSOE, M., TANAKA, T., MIYAKE, M., Size Control of Monodispersed Pt Nanoparticles and Their 2D Organization by Electrophoretic Deposition. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p.3818-3827, 1999.
- [22] ZHANG, Q. H., GAO, L., GUO, J. K., Preparation and characterization of nanosized TiO<sub>2</sub> powders from aqueous TiCl<sub>4</sub> solution. **Nanostructured Materials**, v. 11, p.1293-1300, 1999.
- [23] BRUST, M. W., M.; BETHELL, D.; SCHIFFRIN, D. J.; WHYMAN, R., Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a 2-phase liquid-liquid system. **Chem. Commun.**, v. 7, p.801-802, 1994.
- [24] CASTRO, E. G., SALVATIERRA, R. V., SCHREINER, W. H., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Dodecanethiol-Stabilized Platinum Nanoparticles Obtained by a Two-Phase Method: Synthesis, Characterization, Mechanism of Formation, and Electrocatalytic Properties. **Chemistry of Materials**, v. 22, p.360-370, 2009.



- [25] VIAU, G., FIÉVET-VINCENT, F., FIÉVET, F., Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles prepared in polyols. **Solid State Ionics**, v. 84, p.259-270, 1996.
- [26] CASTRO, E. G. D., Nanopartículas de Platina e seus Nanocompósitos com Nanotubos e Outras Formas de Carbono: Preparação, Caracterização e Propriedades, Universidade Federal do Paraná, Programa de pós-graduação em Química., 2009.
- [27] HU, M., CHEN, J., LI, Z.-Y., AU, L., HARTLAND, G. V., LI, X., MARQUEZ, M., XIA, Y., Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications. **Chemical Society Reviews**, v. 35, p.1084-1094, 2006.
- [28] OLIVEIRA, M., M., CASTRO, G., E., CANESTRARO, D., C., ZANCHET, DANIELA, UGARTE, DANIEL, ROMAN, S., L., ZARBIN, G., A. J, A simple two-phase route to silver nanoparticles/polyaniline structures. **American Chemical Society**, v. 110, , p.17063-17069, 2006.
- [29] LI, D., ZHANG, Y., JIANG, J., LI, J., Electroactive gold nanoparticles protected by 4-ferrocene thiophenol monolayer. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, p.109-113, 2003.
- [30] TEMPLETON, A. C., WUELFING, W. P., MURRAY, R. W., Monolayer-Protected Cluster Molecules. **Accounts of Chemical Research**, v. 33, p.27-36, 1999.
- [31] GERDY, J. J., GOODARD, W. A., Atomistic Structure for Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Au(111) Surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, p.3233-3236, 1996.
- [32] SABATANI, E., COHEN-BOULAKIA, J., BRUENING, M., RUBINSTEIN, I., Thioaromatic monolayers on gold: a new family of self-assembling monolayers. **Langmuir**, v. 9, p.2974-2981, 1993.
- [33] PENG, Z., YANG, H., Designer platinum nanoparticles: Control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property. **Nano Today**, v. 4, p.143-164, 2009.

- [34] LAMER, V. K., DINEGAR, R. H., Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, p.4847-4854, 1950.
- [35] XIA, Y., XIONG, Y., LIM, B., SKRABALAK, S. E., Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, p.60-103, 2009.
- [36] TU, W., TAKAI, K., FUKUI, K.-I., MIYAZAKI, A., ENOKI, T., Interface Effect on the Electronic Structure of Alkanethiol-Coated Platinum Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p.10134-10140, 2003.
- [37] HERRICKS, T., CHEN, J., XIA, Y., Polyol Synthesis of Platinum Nanoparticles: Control of Morphology with Sodium Nitrate. **Nano Letters**, v. 4, p.2367-2371, 2004.
- [38] WANG, C., DAIMON, H., ONODERA, T., KODA, T., SUN, S., A General Approach to the Size-and Shape-Controlled Synthesis of Platinum Nanoparticles and Their Catalytic Reduction of Oxygen. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, p.3588-3591, 2008.
- [39] PAULUS, U. A., SCHMIDT, T. J., GASTEIGER, H. A., BEHM, R. J., Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 495, p.134-145, 2001.
- [40] CUI, H.-F., YE, J.-S., ZHANG, W.-D., WANG, J., SHEU, F.-S., Electrocatalytic reduction of oxygen by a platinum nanoparticle/carbon nanotube composite electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 577, p.295-302, 2005.
- [41] RAI, V., ARYANPOUR, M., PITSCH, H., First-Principles Analysis of Oxygen-Containing Adsorbates Formed from the Electrochemical Discharge of Water on Pt(111). **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p.9760-9768, 2008.
- [42] GAO, G., YANG, G., XU, M., WANG, C., XU, C., LI, H., Simple synthesis of Pt nanoparticles on noncovalent functional MWNT surfaces: Application in ethanol electrocatalysis. **Journal of Power Sources**, v. 173, p.178-182, 2007.

- [43] LAI, S. C. S., KOPER, M. T. M., The Influence of Surface Structure on Selectivity in the Ethanol Electro-oxidation Reaction on Platinum. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, p.1122-1125, 2010.
- [44] OLIVEIRA, R. T. S., SANTOS, M. C., MARCUSSI, B. G., TANIMOTO, S. T., BULHÕES, L. O. S., PEREIRA, E. C., Ethanol oxidation using a metallic bilayer Rh/Pt deposited over Pt as electrocatalyst. **Journal of Power Sources**, v. 157, p.212-216, 2006.
- [45] WEIJIANG, Z. Z., Z.; SHUQIN, S.; WENZHEN, L.; GONGQUAN, S.; PANAGIOTIS, T.; QIN, X., Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental.**, v. 46, p.273-285, 2003.
- [46] LANG, H. M. R. A. I., B.L.; CHANDLER, B.D., Dendrimer-Encapsulated Nanoparticle Precursors to Supported Platinum Catalysts. **J. AM. CHEM. SOC.**, v. 125, p.14832-14836, 2003.
- [47] TAPAN, N. A. P., J., Determination of the Methanol Decomposition Mechanism on a Polycrystalline Platinum Electrode. **Turkish J. Eng. Env. Sci.**, v. 29, p.95 - 103, (2005).
- [48] BECERIK, I. K., F., Electrooxidation of Methanol and Formic Acid on Platinum Dispersed Polypyrrole Electrodes. **Turk J Chem**, v. 25, p.373 - 380., 2001.
- [49] MA, Y. J., PAN, Y. Y., WANG, W. F., YANG, M. X., ZHOU, M., Electrocatalytic oxidation of methanol at platinum electrode modified with Eu-Fe cyanide-bridged binuclear complexes. **Chinese Chemical Letters**, v. 21, p.337-340, 2010.
- [50] OTOMO, J., NISHIDA, S., TAKAHASHI, H., NAGAMOTO, H., Electro-oxidation of methanol and ethanol on carbon-supported Pt catalyst at intermediate temperature. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 615, p.84-90, 2008.
- [51] SAMANT, P. V., RANGEL, C. M., ROMERO, M. H., FERNANDES, J. B., FIGUEIREDO, J. L., Carbon supports for methanol oxidation catalyst. **Journal of Power Sources**, v. 151, p.79-84, 2005.

- [52] SAMJESKÉ, G., WANG, H., LÖFFLER, T., BALTRUSCHAT, H., CO and methanol oxidation at Pt-electrodes modified by Mo. **Electrochimica Acta**, v. 47, p.3681-3692, 2002.
- [53] SPINACÉ, E. V., NETO, A. O., LINARDI, M., Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon-supported ruthenium nanoparticles. **Journal of Power Sources**, v. 129, p.121-126, 2004.
- [54] UMEDA, M., SUGII, H., UCHIDA, I., Alcohol electrooxidation at Pt and Pt-Ru sputtered electrodes under elevated temperature and pressurized conditions. **Journal of Power Sources**, v. 179, p.489-496, 2008.
- [55] TRIPKOVIC, A. V., GOJKOVIC, S. LJ. , POPOVIC, K. DJ.; LOVIC, J. D. , Methanol oxidation at platinum electrodes in acid solution: comparison between model and real catalysts. **J. Serb. Chem. Soc.**, v. 71, p.1333–1343, 2006.
- [56] TAPAN, N. A. P., J., Investigation of Methanol Oxidation on Polycrystalline Pt: Importance of the Water-Gas Shift Reaction. **Turkish J. Eng. Env. Sci.**, v. 29, p.129 - 142., 2005.
- [57] ZHOU, W. Z., Z.; SONG, S.; LI , W. ;SUN, G.; TSIAKARAS, P.; XIN, Q., Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. **Applied Catalysis B: Environmental.**, v. 46, p.273-285, 2003.
- [58] CAETANO, F. R., GEVAERD, A., CASTRO, E. G., BERGAMINI, M. F., ZARBIN, A. J., MARCOLINO-JUNIOR, L. H., Electroanalytical application of a screen-printed electrode modified by dodecanethiol-stabilized platinum nanoparticles for dapsone determination. **Electrochimica Acta**, v. 66, p.265-270, 2012.
- [59] HALL, S. B., KHUDAISH, E. A., HART, A. L., Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part 1. An adsorption-controlled mechanism. **Electrochimica Acta**, v. 43, p.579-588, 1997.

- [60] EVANS, S. A. G., ELLIOTT, J. M., ANDREWS, L. M., BARTLETT, P. N., DOYLE, P. J., DENUAULT, G., Detection of Hydrogen Peroxide at Mesoporous Platinum Microelectrodes. **Analytical Chemistry**, v. 74, p.1322-1326, 2002.
- [61] NDAMANISHA, J. C., GUO, L., Nonenzymatic glucose detection at ordered mesoporous carbon modified electrode. **Bioelectrochemistry**, v. 77, p.60-63, 2009.
- [62] RONG, L.-Q., YANG, C., QIAN, Q.-Y., XIA, X.-H., Study of the nonenzymatic glucose sensor based on highly dispersed Pt nanoparticles supported on carbon nanotubes. **Talanta**, v. 72, p.819-824, 2007.
- [63] SABAHUDIN, H. L., Y.; MALE, K. B.; LUONG, J. H. T. , Electrochemical Biosensing Platforms Using Platinum Nanoparticles and Carbon Nanotubes. **Anal. Chem.**, v. 76, p.1083-1088, 2004.
- [64] SHIM, J. H., LEE, Y., Amperometric Nitric Oxide Microsensor Based on Nanopore-Platinized Platinum: The Application for Imaging NO Concentrations. **Analytical Chemistry**, v. 81, p.8571-8576, 2009.
- [65] RAMAMOORTHY, R. D., P. K.; AKBAR, S. A. , Oxygen sensors: Materials, methods, designs and applications. **Journal of Materials Science.**, v. 38, p. 4271 - 4282, 2003.
- [66] PANNOPARD, P., KHONGPRACHA, P., PROBST, M., LIMTRAKUL, J., Gas sensing properties of platinum derivatives of single-walled carbon nanotubes: A DFT analysis. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 28, p.62-69, 2009.
- [67] ANANTRAM, M. P., LÉONARD, F., Physics of carbon nanotube electronic devices. **Rep. Prog. Phys.**, v. 69, p. 507-561, 2006.
- [68] ZARBIN, A. J. G., Química de (nano)materiais. . **Quim. Nova**, , v. 30, p.1469-1479, 2007.
- [69] BORGES, H. K., Utilização de Esponja de Lã de Aço Comercial como Catalisador para a Síntese de Nanotubos de Carbono., Programa de Pós-

Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná., 2007.

[70] ZETTL, A. K. A. A., Nanomechanics of carbon nanotubes. **Phil. Trans. R. Soc. A.**, v. 366, p.1591-1611, 2008.

[71] GONG, K., DU, F., XIA, Z., DURSTOCK, M., DAI, L., Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction. **Science**, v. 323, p.760-764, 2009.

[72] ZHANG, J., LIU, X., BLUME, R., ZHANG, A., SCHLÖGL, R., SU, D. S., Surface-Modified Carbon Nanotubes Catalyze Oxidative Dehydrogenation of n-Butane. **Science**, v. 322, p.73-77, 2008.

[73] PONCHARAL, P. W., Z. L.; UGARTE, D.; DE HEER, W. A. , Electrostatic Deflections and Electromechanical Resonances of Carbon Nanotubes. . **Science**, v. 283, p.1513-1516, 1999.

[74] KONG, J., FRANKLIN, N. R., ZHOU, C., CHAPLINE, M. G., PENG, S., CHO, K., DAI, H., Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors. **Science**, v. 287, p.622-625, 2000.

[75] TOMBLER, T. W. Z., CHONGWU; ALEXSEYEV, LEO; KONG, JING; DAI, HONGJIE; LIU, LEI; JAYANTHI, C. S.; TANG, MEIJIE; WU, SHI-YU, Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation. **Nature**, v. 405, p.769-772, 2000.

[76] CAO, J. W., Q.; DAI, H., Electromechanical Properties of Metallic, Quasimetallic, and Semiconducting Carbon Nanotubes under Stretching. . **Physical Review Letters**., v. 90, 2003.

[77] BERGAMASKI, K., PINHEIRO, A. L. N.; , TEIXEIRA-NETO, E.; NART, F. C. , Nanoparticle Size Effects on Methanol Electrochemical Oxidation on Carbon Supported Platinum Catalysts. **J. Phys. Chem. B.**, v. 110, p. 19271-19279, 2006.

[78] GONZALEZ., J. R. C. S. E. R., Correlation between catalytic activity and particle size of Pt/C prepared by different methods. **Eclet. Quím.**, v. 28, 2003.

- [79] JIA, R.-L., WANG, C.-Y., Adsorption of  $\text{PtCl}_6^{2-}$  anions on the surface of carbon black. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 88, p.51-56, 2006.
- [80] ALESYA N. KHOLODOVICH, P. A. S., Effect of metal loading an carbon support microstructure on the dispersion of Pt/C catalysts prepared via adsorption of chloroplatinic acid. **React.Kinet.Catal.Lett.**, v. 86, p.381-387, 2005.
- [81] MU, Y. L., H.; HU, J.; JIANG, L.; WAN , L., Controllable Pt Nanoparticle Deposition on Carbon Nanotubes as an Anode Catalyst for Direct Methanol Fuel Cells. **J. Phys. Chem. B.**, v. 109, p. 22212-22216, 2005.
- [82] TZITZIOS, V., GEORGAKILAS, V., OIKONOMOU, E., KARAKASSIDES, M., PETRIDIS, D., Synthesis and characterization of carbon nanotube/metal nanoparticle composites well dispersed in organic media. **Carbon**, v. 44, p.848-853, 2006.
- [83] THOMPSON, S. D., JORDAN, L. R., SHUKLA, A. K., FORSYTH, M., Platinum electrodeposition from  $\text{H}_3\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{OH}$  solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 515, p.61-70, 2001.
- [84] BABIC, B. M., VRACAR, L. M., RADMILOVIC, V., KRSTAJIC, N. V., Carbon cryogel as support of platinum nano-sized electrocatalyst for the hydrogen oxidation reaction. **Electrochimica Acta**, v. 51, p.3820-3826, 2006.
- [85] VORK, F., BARENDRECHT, E., Application and characterization of polypyrrole-modified electrodes with incorporated Pt particles. **Synthetic Metals**, v. 28, p.121-126, 1989.
- [86] GENIÈS, E. M., BOYLE, A., LAPKOWSKI, M., TSINTAVIS, C., Polyaniline: A historical survey. **Synthetic Metals**, v. 36, p.139-182, 1990.
- [87] CRESPILOHO, F. N., HUGUENIN, F., ZUCOLOTTTO, V., OLIVI, P., NART, F. C., OLIVEIRA, J. O. N., Dendrimers as nanoreactors to produce platinum nanoparticles embedded in layer-by-layer films for methanol-tolerant cathodes. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p.348-352, 2006.

- [88] LIU, Z., TIAN, Z. Q., JIANG, S. P., Synthesis and characterization of Nafion-stabilized Pt nanoparticles for polymer electrolyte fuel cells. **Electrochimica Acta**, v. 52, p.1213-1220, 2006.
- [89] ZHANG, Y., KANG, D., SAQUING, C., AINDOW, M., ERKEY, C., Supported Platinum Nanoparticles by Supercritical Deposition. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p.4161-4164, 2005.
- [90] TIAN, Z. Q., WANG, X. L., ZHANG, H. M., YI, B. L., JIANG, S. P., Microwave-assisted synthesis of PTFE/C nanocomposite for polymer electrolyte fuel cells. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p.1158-1162, 2006.
- [91] VERDE, Y., ALONSO, G., RAMOS, V., ZHANG, H., JACOBSON, A. J., KEER, A., Pt/C obtained from carbon with different treatments and  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  as a Pt precursor. **Applied Catalysis A: General**, v. 277, p.201-207, 2004.
- [92] SEGER, B., KAMAT, P. V., Electrocatalytically Active Graphene-Platinum Nanocomposites. Role of 2-D Carbon Support in PEM Fuel Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p.7990-7995, 2009.
- [93] SHANG, N., PAPAKONSTANTINO, P., WANG, P., SILVA, S. R. P., Platinum Integrated Graphene for Methanol Fuel Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p.15837-15841, 2010.
- [94] KUSHCH, S., KUJUNKO, N., TARASOV, B., Platinum nanoparticles on carbon nanomaterials with graphene structure as hydrogenation catalysts. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 79, p.706-710, 2009.
- [95] PAN, Y., GAO, M., HUANG, L., LIU, F., GAO, H. J., Directed self-assembly of monodispersed platinum nanoclusters on graphene Moir[e-acute] template. **Applied Physics Letters**, v. 95, p.093106-093103, 2009.
- [96] JOHNSON, L.-L. W. A. D. D., Shear Instabilities in Metallic Nanoparticles: Hydrogen-Stabilized Structure of Pt<sub>37</sub> on Carbon. **J. AM. CHEM. SOC.**, v. 129, p. 3658-3664, 2007.



- [97] KUNG, H. H., KUNG, M. C, Heterogeneous catalysis: what lies ahead in nanotechnology. **Applied Catalysis A: General**, v. 246, p.193-196, 2003.
- [98] HARUTA, M., Nanoparticles Can Open a New World of Heterogeneous Catalysis. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 5, p.3-4, 2003.
- [99] INOUE, S., NOMURA, K., MATSUMURA, Y., Influence of catalyst supporters on catalyst nanoparticles in synthesis of single-walled carbon nanotubes. **Microelectron. J.**, v. 40, p.692-696, 2009.
- [100] TIAN, Z. Q., JIANG, S. P., LIANG, Y. M., SHEN, P. K., Synthesis and Characterization of Platinum Catalysts on Multiwalled Carbon Nanotubes by Intermittent Microwave Irradiation for Fuel Cell Applications. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p.5343-5350, 2006.
- [101] MARCH, G., VOLATRON, F., LACHAUD, F., CHENG, X., BARET, B., PINAULT, M., ETCHEBERRY, A., PEREZ, H., Nanocomposite electrodes based on pre-synthesized organically capped platinum nanoparticles and carbon nanotubes. Part II: Determination of diffusion area for oxygen reduction reflects platinum accessibility. **Electrochimica Acta**, v. 56, p.5151-5157, 2011.
- [102] LIN, J. F., KAMAVARAM, V., KANNAN, A. M., Synthesis and characterization of carbon nanotubes supported platinum nanocatalyst for proton exchange membrane fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 195, p.466-470, 2010.
- [103] DA SILVA, C. G. A., COLLINS, C. H., Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Quim. Nova**, v. 34, p.S1-S3, 2011.
- [104] INJAC, R., SRDJENOVIC, B., PRIJATELJ, M., BOSKOVIC, M., KARLJIKOVIC-RAJIC, K., STRUKELJ, B., Determination of Caffeine and Associated Compounds in Food, Beverages, Natural Products, Pharmaceuticals, and Cosmetics by Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography. **Journal of Chromatographic Science**, v. 46, p.137-143, 2008.

- [105] RACHEL R. MCCUSKER BRUCE A. GOLDBERGER, A. E. J. C., Caffeine Content of Specialty Coffees. **Journal of Analytical Toxicology**., v. 27, 2003.
- [106] SRDJENOVIC, B., DJORDJEVIC-MILIC, V., GRUJIC, N., INJAC, R., LEPOJEVIC, Z., Simultaneous HPLC Determination of Caffeine, Theobromine, and Theophylline in Food, Drinks, and Herbal Products. **Journal of Chromatographic Science**, v. 46, p.144-149, 2008.
- [107] PLATA, M. R., CONTENTO, A. M., RÍOS, A., State-of-the-Art of (Bio)Chemical Sensor Developments in Analytical Spanish Groups. **Sensors**, v. 10, p.2511-2576, 2010.
- [108] JOSEPH R. STETTER, W. R. P., AND SHENG YAO., Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS. **Journal of The Electrochemical Society**., v. 150, p.S11-S16, 2003.
- [109] YANG, S., YANG, R., LI, G., QU, L., LI, J., YU, L., Nafion/multi-wall carbon nanotubes composite film coated glassy carbon electrode for sensitive determination of caffeine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 639, p.77-82, 2010.
- [110] SUN, J.-Y., HUANG, K.-J., WEI, S.-Y., WU, Z.-W., REN, F.-P., A graphene-based electrochemical sensor for sensitive determination of caffeine. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 84, p.421-426, 2011.
- [111] ZHAO, F., WANG, F., ZHAO, W., ZHOU, J., LIU, Y., ZOU, L., YE, B., Voltammetric sensor for caffeine based on a glassy carbon electrode modified with Nafion and graphene oxide. **Microchimica Acta**, v. 174, p.383-390, 2011.
- [112] MOSES, P. R., WIER, L., MURRAY, R. W., Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical Chemistry**, v. 47, p.1882-1886, 1975.
- [113] WANG, J., Modified electrodes for electrochemical sensors. **Electroanalysis**, v. 3, p.255-259, 1991.

- [114] PEREIRA, A. C., SANTOS, A. D. S., KUBOTA, L. T., Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, p.1012-1021, 2002.
- [115] FENG, M., HAN, H., ZHANG, J., TACHIKAWA, H. 2008. Electrochemical sensors based on carbon nanotubes. Pp. 459-VIII. *Electrochemical Sensors, Biosensors and their Biomedical Applications*. Academic Press, San Diego.
- [116] CAVALHEIRO, R. S. N. A. É. T. G., Caffeine Determination at a Carbon Fiber Ultramicroelectrodes by Fast-Scan Cyclic Voltammetry. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 23, p. 670-677, 2012.
- [117] HANSEN, B., DRYHURST, G., Voltammetric oxidation of some biologically important xanthines at the pyrolytic graphite electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 30, p.417-426, 1971.
- [118] HANSEN, B. H., DRYHURST, G., Electrochemical oxidation of theophylline at the pyrolytic graphite electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 32, p.405-414, 1971.
- [119] SPĂȚARU, N., SARADA, B. V., TRYK, D. A., FUJISHIMA, A., Anodic Voltammetry of Xanthine, Theophylline, Theobromine and Caffeine at Conductive Diamond Electrodes and Its Analytical Application. **Electroanalysis**, v. 14, p.721-728, 2002.
- [120] SCHNITZLER, M. C., ZARBIN, A. J. G., Utilization of iron oxide film obtained by CVD process as catalyst to carbon nanotubes growth. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p.2867-2872, 2009.
- [121] SCHNITZLER, M. C. O., M. M.; UGARTE, D.; ZARBIN, A.J.G, "One-Step Route to Iron Oxide-Filled Carbon Nanotubes and Bucky-Onions Based on the Pyrolysis of Organometallic Precursors". . **Chemical Physics Letters**, v. 381, p.541-548, 2003.

- [122] POSSAGNO, R., Transistores de efeito de campo e dispositivos de memória baseados em polímeros e compósitos de polímeros e nanotubos de carbono. **Dissertação de Mestrado, DF-UFPR**, v., 2005.
- [123] NOSSOL, E., Novos eletrodos construídos a partir de diferentes nanoestruturas de carbono., Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná,, 2009.
- [124] MAJDI, S., JABBARI, A., HELI, H., YADEGARI, H., MOOSAVI-MOVAHEDI, A. A., HAGHGOO, S., Electrochemical oxidation and determination of ceftriaxone on a glassy carbon and carbon-nanotube-modified glassy carbon electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 13, p.407-416, 2009.
- [125] YU, X., MAI, Z., XIAO, Y., ZOU, X., Electrochemical Behavior and Determination of L-Tyrosine at Single-walled Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrode. **Electroanalysis**, v. 20, p.1246-1251, 2008.
- [126] ZHANG, J., GAO, L., Synthesis of highly dispersed platinum nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes and their electrocatalytic activity toward hydrogen peroxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 505, p.604-608, 2010.
- [127] ENSAFI, A. A., ALLAFCHIAN, A. R., Multiwall carbon nanotubes decorated with  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  magnetic nanoparticles, a new catalyst for voltammetric determination of cefixime. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 102, p.687-693, 2013.
- [128] LI, J., KUANG, D., FENG, Y., ZHANG, F., XU, Z., LIU, M., WANG, D., Electrochemical tyrosine sensor based on a glassy carbon electrode modified with a nanohybrid made from graphene oxide and multiwalled carbon nanotubes. **Microchimica Acta**, v. 180, p.49-58, 2013.
- [129] COSTA, S., BOROWIAK-PALEN, E. , KRUSZYŃSKA, M. , BACHMATIUK, A. , KALENCZUK, R. J. , Characterization of Carbon Nanotubes by Raman spectroscopy. **Materials Science-Poland.**, v. 26, 2008.

- [130] CAO, A., XU, C., LIANG, J., WU, D., WEI, B., X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 344, p.13-17, 2001.
- [131] LI, W., LIANG, C., ZHOU, W., QIU, J., ZHOU, Z., SUN, G., XIN, Q., Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p.6292-6299, 2003.
- [132] MORAES, R. A., MATOS, C. F., CASTRO, E. G., SCHREINER, W. H., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., The effect of different chemical treatments on the structure and stability of aqueous dispersion of iron- and iron oxide-filled multiwalled carbon nanotubes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p.2191-2201, 2011.
- [133] KIM, J. H., NAM, K.-W., MA, S. B., KIM, K. B., Fabrication and electrochemical properties of carbon nanotube film electrodes. **Carbon**, v. 44, p.1963-1968, 2006.
- [134] BARISCI, J. N., WALLACE, G., BAUGHMAN, R. H. 2000. Electrochemical Characterization of Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes. Pp. 4580-4583. *Journal of The Electrochemical Society*, *Journal of The Electrochemical Society*, .
- [135] SWIHART, D. L., MASON, W. R., Electronic spectra of octahedral platinum (IV) complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 9, p.1749-1757, 1970.
- [136] COX, L. E., PETERS, D. G., Electronic and vibrational spectra for trans-dihydroxotetrachloroplatinate(IV). **Inorganic Chemistry**, v. 9, p.1927-1930, 1970.
- [137] ALERASOOL, S., BOECKER, D., REJAI, B., GONZALEZ, R. D., DEL ANGEL, G., AZOMOSA, M., GOMEZ, R., The role of preparative variables on the surface composition of supported platinum-ruthenium bimetallic clusters. **Langmuir**, v. 4, p.1083-1090, 1988.
- [138] HENLEY, S. J., HATTON, R. A., CHEN, G. Y., GAO, C., ZENG, H., KROTO, H. W., SILVA, S. R. P., Enhancement of Polymer Luminescence by Excitation-

Energy Transfer from Multi-Walled Carbon Nanotubes. **Small**, v. 3, p.1927-1933, 2007.

[139] AGO, H., KUGLER, T., CACIALLI, F., SALANECK, W. R., SHAFFER, M. S. P., WINDLE, A. H., FRIEND, R. H., Work Functions and Surface Functional Groups of Multiwall Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p.8116-8121, 1999.

[140] NETO, A. O. V., T. R. R; DA SILVA, R. W. R. V. , Electro-oxidation of ethylene glycol on PtRu/C and electrocatalysts prepared by alcohol-reduction on process. **J. of Applied Electrochem.**, v. 35, p.193-198, 2005.

[141] NETO, A. O. D., R. R; TUSI, M. M. , Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction on process. **J. of Power Sources.**, v. 166, p.87-91, 2007.

[142] HÄGLUND, J. G., A. F.; GRIMVALL, G.; KÖRLING, M., Theory of bonding in transition-metal carbides and nitrides. **Physical Review B**, v. 48, p.11685, 1993.

[143] BOM, D., ANDREWS, R., JACQUES, D., ANTHONY, J., CHEN, B., MEIER, M. S., SELEGUE, J. P., Thermogravimetric analysis of the oxidation of multiwalled carbon nanotubes: evidence for the role of defect sites in carbon nanotube chemistry. **Nano Letters**, v. 2, p.615-619, 2002.

[144] SERP, P., CORRIAS, M., KALCK, P., Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 253, p.337-358, 2003.

[145] MCKEE, G. S. B., VECCHIO, K. S., Thermogravimetric Analysis of Synthesis Variation Effects on CVD Generated Multiwalled Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p.1179-1186, 2005.

[146] FRELINK, T., VISSCHER, W., VAN VEEN, J. A. R., The third anodic hydrogen peak on platinum; Subsurface H<sub>2</sub> adsorption. **Electrochimica Acta**, v. 40, p.545-549, 1995.

[147] VILLERS, D., SUN, S. H., SERVENTI, A. M., DODELET, J. P., DÉSILETS, S., Characterization of Pt Nanoparticles Deposited onto Carbon Nanotubes Grown

on Carbon Paper and Evaluation of This Electrode for the Reduction of Oxygen. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p.25916-25925, 2006.

[148] CHEN, S., SCHELL, M., A comparison of multistability in the electrocatalyzed oxidations of methanol and ethanol in acid and alkaline sol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 478, p.108-117., 1999.

[149] KODERA, F., KUWAHARA, Y., NAKAZAWA, A., UMEDA, M., Electrochemical corrosion of platinum electrode in concentrated sulfuric acid. **Journal of Power Sources**, v. 172, p.698-703, 2007.

[150] OTA, K.-I., NISHIGORI, S., KAMIYA, N., Dissolution of platinum anodes in sulfuric acid solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 257, p.205-215, 1988.

[151] RAND, D. A. J., WOODS, R., A study of the dissolution of platinum, palladium, rhodium and gold electrodes in 1 m sulphuric acid by cyclic voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 35, p.209-218, 1972.

[152] LLOPIS, J., SANCHO, A., Electrochemical Corrosion of Platinum in Hydrochloric Acid Solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 108, p.720-726, 1961.

[153] ETTINGSHAUSEN, F., KLEEMANN, J., MARCU, A., TOTH, G., FUESS, H., ROTH, C., Dissolution and Migration of Platinum in PEMFCs Investigated for Start/Stop Cycling and High Potential Degradation. **Fuel Cells**, v. 11, p.238-245, 2011.

[154] SUGAWARA, Y., YADAV, A. P., NISHIKATA, A., TSURU, T., Dissolution and surface area loss of platinum nanoparticles under potential cycling. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 662, p.379-383, 2011.

[155] HU, C.-C., LIU, K.-Y., Voltammetric investigation of platinum oxides. I. Effects of ageing on their formation/reduction behavior as well as catalytic activities for methanol oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 44, p.2727-2738, 1999.

- [156] CHEN, J., WANG, M., LIU, B., FAN, Z., CUI, K., KUANG, Y., Platinum catalysts prepared with functional carbon nanotube defects and its improved catalytic performance for methanol oxidation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p.11775-11779, 2006.
- [157] HALDER, A., SHARMA, S., HEGDE, M. S., RAVISHANKAR, N., Controlled Attachment of Ultrafine Platinum Nanoparticles on Functionalized Carbon Nanotubes with High Electrocatalytic Activity for Methanol Oxidation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p.1466-1473, 2009.
- [158] YU, R., CHEN, L., LIU, Q., LIN, J., TAN, K. L., NG, S. C., CHAN, H. S. O., XU, G. Q., HOR, T. S. A., Platinum deposition on carbon nanotubes via chemical modification. **Chemistry of Materials**, v. 10, p.718-722, 1998.
- [159] MORAES, R. A., MATOS, C. F., CASTRO, E. G., SCHREINER, W. H., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., The effect of different chemical treatments on the structure and stability of aqueous dispersion of iron-and iron oxide-filled multi-walled carbon nanotubes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p.2191-2201, 2011.
- [160] ALIA, S. M., ZHANG, G., KISAILUS, D., LI, D., GU, S., JENSEN, K., YAN, Y., Porous Platinum Nanotubes for Oxygen Reduction and Methanol Oxidation Reactions. **Advanced Functional Materials**, v. 20, p.3742-3746, 2010.
- [161] QIU, J.-D., WANG, G.-C., LIANG, R.-P., XIA, X.-H., YU, H.-W., Controllable Deposition of Platinum Nanoparticles on Graphene As an Electrocatalyst for Direct Methanol Fuel Cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p.15639-15645, 2011.
- [162] WANG, S., COCHELL, T., MANTHIRAM, A., Boron-doped carbon nanotube-supported Pt nanoparticles with improved CO tolerance for methanol electro-oxidation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p.13910-13913, 2012.
- [163] HUANG, H. X., CHEN, S. X., YUAN, C. E., Platinum nanoparticles supported on activated carbon fiber as catalyst for methanol oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 175, p.166-174, 2008.



- [164] DONG, L., GARI, R. R. S., LI, Z., CRAIG, M. M., HOU, S., Graphene-supported platinum and platinum–ruthenium nanoparticles with high electrocatalytic activity for methanol and ethanol oxidation. **Carbon**, v. 48, p.781-787, 2010.
- [165] LI, F., GUO, Y., CHEN, M., QIU, H., SUN, X., WANG, W., LIU, Y., GAO, J., Comparison study of electrocatalytic activity of reduced graphene oxide supported Pt–Cu bimetallic or Pt nanoparticles for the electrooxidation of methanol and ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p.14242-14249, 2013.
- [166] JAFRI, R. I., RAMAPRABHU, S., Multi walled carbon nanotubes based micro direct ethanol fuel cell using printed circuit board technology. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p.1339-1346, 2010.
- [167] TAYAL, J., RAWAT, B., BASU, S., Effect of addition of rhenium to Pt-based anode catalysts in electro-oxidation of ethanol in direct ethanol PEM fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p.4597-4605, 2012.
- [168] TAYAL, J., RAWAT, B., BASU, S., Bi-metallic and tri-metallic Pt–Sn/C, Pt–Ir/C, Pt–Ir–Sn/C catalysts for electro-oxidation of ethanol in direct ethanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p.14884-14897, 2011.
- [169] YANG, X., ZHENG, J., ZHEN, M., MENG, X., JIANG, F., WANG, T., SHU, C., JIANG, L., WANG, C., A linear molecule functionalized multi-walled carbon nanotubes with well dispersed PtRu nanoparticles for ethanol electro-oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 121–122, p.57-64, 2012.
- [170] JHA, N., LEELA MOHANA REDDY, A., SHAIJUMON, M. M., RAJALAKSHMI, N., RAMAPRABHU, S., Pt–Ru/multi-walled carbon nanotubes as electrocatalysts for direct methanol fuel cell. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p.427-433, 2008.
- [171] CHUANGANG H., H. C., YANG Z., YUE H., YONG L., LIMING D., LIANGTI Q., Newly-Designed Complex Ternary Pt/PdCu Nanoboxes Anchored on Three-Dimensional Graphene Framework for Highly Efficient Ethanol Oxidation. **Advanced Materials**, v. 24., p.493-5498., 2012.

[172] CAETANO, F., R., Estudo das propriedades eletroquímicas de nanopartículas de platina e sua aplicação no desenvolvimento de um sensor eletroquímico para determinação de Dapsona., Universidade Federal do Paraná, Programa de pós-graduação em Química., 2011.

[173] ANALYTICAL METHODS, C., Recommendations for the definition, estimation and use of the detection limit. **Analyst**, v. 112, p.199-204, 1987.